Série : B
N°d'ordre: 13
N°de Série: 11

U.E.R. des Sciences de la Matière et de la Mer
6, avenue Le Gorgeu
29 N BREST

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE DE BRETAGNE OCCIDENTALE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Jacques LE SAINT

ETUDE DE L'EQUILIBRE CETONE-ENOLS DE β-DICETOESTERS DANS L'ETAT FONDAMENTAL ET DANS L'ETAT EXCITE

Soutenue le 9 Décembre 1972 devant la commission d'examen:

Président M.P. COURTOT Professeur à l'université de Bretagne Occidentale

Examinateurs
- M.S. FORSEN Professeur à l'institut de Technologie de LUND
- M.G. MARTIN Professeur à l'université de Nantes
- M.P. SAUMAGNE Professeur à l'université de Bretagne Occidentale

N° d'enregistrement au C N R S: A.O.7330

1972

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545816_0048

Série : B
N°d'ordre: 13
N°de Série: 11

U.E.R. des Sciences de la Matière et de la Mer
6, avenue Le Gorgeu
29 N BREST

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE DE BRETAGNE OCCIDENTALE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Jacques LE SAINT

ETUDE DE L'EQUILIBRE CETONE-ENOLS DE β-DICETOESTERS DANS L'ETAT FONDAMENTAL ET DANS L'ETAT EXCITE

Soutenue le 9 Décembre 1972 devant la commission d'examen:

Président M.P. COURTOT Professeur à l'université de Bretagne Occidentale

Examinateurs
- M.S. FORSEN Professeur à l'institut de Technologie de LUND
- M.G. MARTIN Professeur à l'université de Nantes
- M.P. SAUMAGNE Professeur à l'université de Bretagne Occidentale

N° d'enregistrement au C N R S: A.O.7330

1972

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE BRETAGNE OCCIDENTALE

Président : M. QUERRE Julien

U.E.R. SCIENTIFIQUES

U.E.R. des Sciences de la Matière et de la Mer.

Directeur : M. LUCAS Albert (Biologie Animale)

U.E.R. des Sciences Exactes et Naturelles.

Directeur : M. BABIN Claude (Géologie).

Professeurs	M. BOCLE Jean	T	(Mathématiques)
	M. DIDIER Jean	T	(Géologie)
	M. JOHANNIN Pierre	T	(Physique)
	Mme MOREAU Mireille	TP	(Biologie Végétale)
	M. PERESSE Joseph	T	(Physique)
	M. QUERRE Julien	T	(Mathématiques)
	M. SAUMAGNE Pierre	T	(Chimie)
	Mme COURTOT-COUPEZ Jacqueline	TP	(Chimie)
	M. COURTOT Pierre	T	(Chimie)
Professeurs sans chaire	Mme JOHANNIN-GILLES Andrée		(Physique)
	Mme LAHAYE Jacqueline		(Biologie Animale)
	M. LE FLOCH Jean		(Océanographie)
	M. SERPOLAY Roger		(Physique)
Maître de Conférences	M. BABIN Claude		(Géologie)
	M. BERTHE Guy		(Mathématiques)
	M. BROISE Michel		(Mathématiques)
	M. BRUTER Claude		(Mathématiques)
	Mme GENIN-GAUCHER Janine		(Physique)
	M. GENIN Robert		(Physique)
	M. GRAVELLE Michel		(Géologie)
	M. GUERCHAIS Emile		(Chimie)
	M. LAURANSAN Jacques		(Chimie)
	M. LUCAS Albert		(Biologie Animale)
	M. PELHATE Joseph		(Biologie Végétale)
	M. PENOT Michel		(Biologie Végétale)
	M. PEYRAUD Claude		(Biologie Animale)
	M. PICARD Elie		(Physique)
	M. QUIVY Denis		(Physique)
	M. RENOUX André		(Physique)
	M. STURTZ Georges		(Chimie)
	M. WOLFF Claude		(Physique)
	M. R. GUGLIELMETTI		(Chimie)
Chargés d'Enseignement	M. CARVALLO Michel		(Mathématiques)
	M. N. CAMUS		(Mathématiques)

Secrétaire Général de l'Université : M. PRIOL Yves

à ma femme,

à mon fils.

J'ai effectué ce travail au Laboratoire de Chimie Organique de l'Université de Bretagne Occidentale sous la direction de Monsieur le Professeur COURTOT. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour la bienveillance qu'il m'a toujours témoignée et à le remercier pour l'aide et les nombreux conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer tout au long de la réalisation de cette thèse.

Monsieur le Professeur FORSEN de l'Institut de Technologie de Lund en Suède m'a fait le grand honneur de venir juger ce travail ; je suis heureux de lui exprimer mon profond respect et mes sincères remerciements.

Je suis reconnaissant à Monsieur le Professeur MARTIN de l'Université de Nantes d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Je remercie également Monsieur le Professeur SAUMAGNE de l'Université de Bretagne Occidentale d'avoir bien voulu examiner ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur OLLIVIER pour sa précieuse et amicale collaboration dans la réalisation des travaux de photolyse à éclairs, ainsi que Madame PLATZER, Mademoiselle GENTRIC et Monsieur LE GALL pour l'aide qu'ils m'ont apportée.

C'est aussi grâce à l'ambiance amicale et à l'excellent esprit de collaboration qui règnent parmi les chercheurs du Laboratoire de Chimie Organique que ces travaux ont pu être menés à bien ; qu'ils reçoivent avec mes remerciements, l'assurance de ma sincère amitié.

Enfin je n'oublierai pas de remercier Madame L'HELGOUARC'H, Messieurs TRAVERS, MARC et CASTEL auxquels je dois la réalisation matérielle de ce mémoire.

S O M M A I R E

Pages

INTRODUCTION GENERALE 1

Première Partie : Etude de l'équilibre cétone-énols et énols-énols de diacylacétates d'éthyle en solvant non aqueux. Détermination des sites de chélation.

CHAPITRE I : FACTEURS INFLUANT SUR L'ENOLISATION DE COMPOSES β-DICARBONYLES ET β,β'-TRICARBONYLES..... 3
- Thermodynamique de l'équilibre céto-énolique..... 4
- Mécanisme de l'énolisation. Mesures cinétiques..... 14
- Méthodes d'étude de l'équilibre céto-énolique..... 16
- Conclusion - Orientation du travail..... 20

CHAPITRE II : ETUDE DE L'EQUILIBRE CETONE-ENOLS ET ENOLS-ENOLS DE DIACYLACETATES D'ETHYLE..... 21
- Introduction..... 21
- Résultats expérimentaux..... 23
  . *Diacylacétates d'éthyle possédant un groupement acétyle*..... 23
  . *Diaroylacétates d'éthyle symétriquement substitués*..... 31
  . *Diaroylacétates d'éthyle dissymétriquement substitués*..... 39
- Discussion..... 44
- Conclusion..... 49
- Partie expérimentale..... 50

CHAPITRE III: ETUDE CINETIQUE DU MECANISME DE L'ENOLISATION DU DIBENZOYLACETATE D'ETHYLE EN SOLVANT NON AQUEUX..... 56

Pages

- Introduction - hypothèses de mécanismes..... 56
- Résultats expérimentaux..... 62
- Conclusion..... 66
- Partie expérimentale..... 67

Deuxième Partie : Etude en photolyse à éclairs du comportement de diaroylacétates d'éthyle et de quelques homologues di-et tricarbonylés..... 70

CHAPITRE IV : LA PHOTOLYSE A ECLAIRS : METHODE D'ETUDE DES CINETIQUES RAPIDES ET QUELQUES APPLICATIONS RELATIVES A DES SUBSTANCES ENOLISABLES..... 71

- Les méthodes d'étude des cinétiques rapides..... 71
- Photoréduction des composés carbonylés. Comportement de substances énolisées en photolyse à éclairs 80
- Orientation du travail..... 86

CHAPITRE V : PERTURBATION PHOTOCHIMIQUE DE L'EQUILIBRE ENOLS-ENOLS DE DIAROYLACETATES D'ETHYLE ET DE QUELQUES COMPOSES APPARENTES : ETUDE EN PHOTOLYSE A ECLAIRS..... 87

- Résultats expérimentaux..... 87
  . *Cas du dibenzoylacétate d'éthyle*..... 87
  . *Cas du dithénoylacétate d'éthyle*..... 108
  . *Cas de composés apparentés aux diaroylacétates d'éthyle*..... 117
    - *Composés β,β'-tricarbonylés*..... 117
    - *Composés β-dicarbonylés*..... 120
- Discussion..... 125
- Conclusion..... 132
- Partie expérimentale..... 134

CONCLUSION GENERALE..... 152

BIBLIOGRAPHIE..... 155

INTRODUCTION GENERALE

Parmi les tautoméries faisant intervenir le proton, l'énolisation des composés carbonylés est probablement celle qui a suscité le plus grand nombre de recherches. Cet intérêt est mis en évidence dans un article récent de FORSEN et NILSSON (1), dans lequel ces auteurs rassemblent les résultats des différents travaux consacrés à l'énolisation. En fait, beaucoup de problèmes ont été soulevés, mais peu d'interprétations et de théories générales ont été proposées. D'autre part certains types de dérivés avaient été assez peu étudiés, tels les composés β,β'-tricarbonylés qui présentent plusieurs énols en équilibre, et il était intéressant d'en réaliser les études structurales et cinétiques en examinant l'influence du milieu et des substituants. La possibilité d'interconversion entre les énols d'une même molécule était également un aspect du problème qui n'avait été qu'à peine abordé.

C'est pourquoi le cas des β-dicétoesters du type $RCO(R'CO)CHCO_2Et$ a retenu notre attention. Nous avons pensé en effet que ces diacylacétates se prêtaient particulièrement bien à des études structurales et cinétiques. La présence d'un carbonyle ester, difficilement énolisable, devait limiter le nombre des tautomères énoliques et en même temps, permettre une facile détection des espèces en présence, ceci grâce aux différences de caractéristiques spectroscopiques entre les carbonyles cétoniques et ester.

La mise en oeuvre d'un appareillage de photolyse à éclairs dans notre Laboratoire devait nous permettre d'aborder un aspect nouveau des propriétés des systèmes carbonylés énolisés. Cette technique permet en effet, d'une part de perturber l'état d'équilibre d'un système et de mesurer sa vitesse de relaxation, à condition de pouvoir aisément exciter les molécules en présence, par la lumière visible ou ultraviolette. Le choix de diaroylacétates nous paraissait donc judicieux pour tenter d'initier photochimiquement des interconversions entre tautomères de composés tricarbonylés énolisables. D'autre part, nous devions pouvoir mettre en évidence les propriétés photochimiques de ces systèmes dont on n'avait jamais examiné le comportement sous l'effet d'une excitation lumineuse brève et intense.

Nous nous sommes donc proposé, dans une première étape, d'étudier, par les méthodes physiques habituelles, les équilibres cétone-énols et énols-énols de plusieurs diacylacétates d'éthyle. Pour ces composés, nous envisagions en particulier de déterminer les sites de chélation dans les structures énoliques, et de connaître leurs propriétés dans l'état fondamental. Dans la deuxième partie de notre travail, nous avons choisi d'utiliser la photolyse à éclairs pour,d'une part obtenir de nouvelles données cinétiques et d'autre part mettre en évidence les propriétés photochimiques de systèmes équilibrés de diaroylacétates d'éthyle.

PREMIERE PARTIE

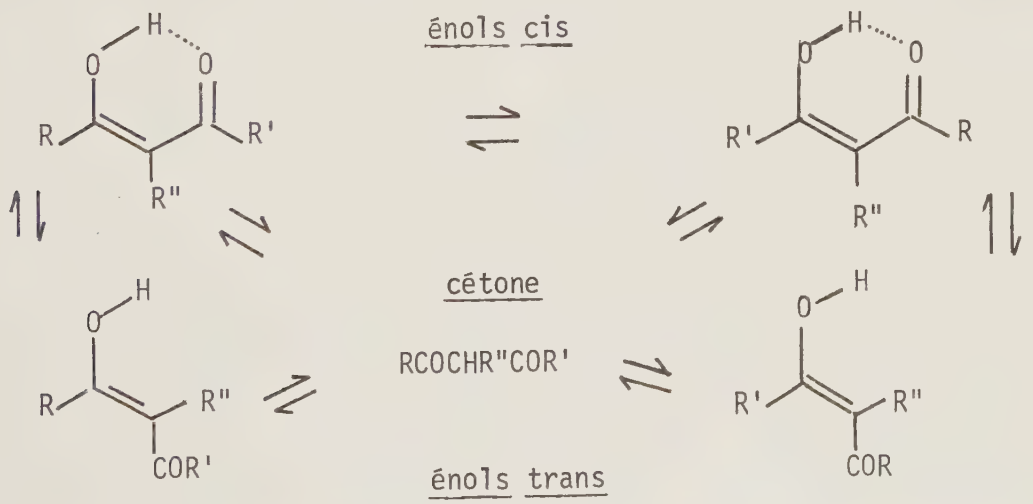
ETUDE DE L'EQUILIBRE CETONE-ENOLS ET ENOLS-ENOLS DE DIACYLACETATES D'ETHYLE EN SOLVANT NON AQUEUX. DETERMINATION DES SITES DE CHELATION.

CHAPITRE I

FACTEURS INFLUANT SUR L'ENOLISATION DE COMPOSES β-DICARBONYLES ET β,β'-TRICARBONYLES.

Une récente revue bibliographique de FORSEN et NILSSON met en évidence le grand nombre de travaux consacrés à l'étude de l'énolisation des composés carbonylés (1). Les composés β-dicarbonylés constituent la série d'espèces énolisables sur lesquels ont été réalisées les études structurales les plus complètes ; c'est pourquoi nous retiendrons plus spécialement les résultats les concernant. Nous avons choisi quelques composés parmi les plus caractéristiques et ceux qui ont des structures voisines des β-dicétoesters ont particulièrement retenu notre attention. Nous verrons ainsi quels sont les différents facteurs qui influent sur l'énolisation des composés du type RCOCHR"COR' et nous examinerons à part le cas plus complexe où R" est un troisième radical carbonylé.

Lorsque R est différent de R' on distingue habituellement pour un composé β-dicarbonylé RCOCHR"COR', les cinq tautomères suivants :



En fait, parmi ces cinq tautomères,les deux énols cis ne peuvent être dosés séparément que par des techniques spéciales et les énols trans sont le plus souvent minoritaires, étant donné la facile formation de liaisons hydrogène intramoléculaires. Après une description des différents facteurs de stabilisation des tautomères, nous indiquerons brièvement les principaux types de mécanismes suggérés pour l'énolisation des systèmes carbonylés et les différentes méthodes utilisées pour étudier l'ensemble de ces phénomènes.

I. THERMODYNAMIQUE DE L'EQUILIBRE CETO-ENOLIQUE

Différents facteurs influent sur l'équilibre céto-énolique et, dans le cas où plusieurs tautomères énoliques sont en présence, il est nécessaire de distinguer d'une part l'équilibre de la cétone avec l'ensemble des énols et d'autre part l'interconversion des énols entre eux. Les différents effets dus aux substituants (gêne stérique, effets électroniques) et la nature du milieu d'étude constituent les deux principaux paramètres déterminant la proportion relative des espèces en présence. Mais parmi les variables régissant la thermodynamique des équilibres cétone-énols ou énols-énols, la force de chélation est, pour les composés β-dicarbonylés et β,β'-tricarbonylés, l'une des plus importantes. C'est pourquoi nous avons rassemblé quelques données bibliographiques relatives à ce sujet. Nous verrons en particulier qu'il se pose un certain nombre de problèmes lorsque l'on tente de relier la stabilité des énols des composés di- ou tri-carbonylés à la "force" de cette liaison hydrogène intramoléculaire.

1. *Equilibre cétone-énols : facteurs de l'équilibre*
Nature des substituants

L'une des causes de stabilisation de l'énol par rapport à la cétone tient à l'effet de résonance et pour les composés β-dicarbonylés, à la formation d'une liaison hydrogène intramoléculaire. L'importance relative de ces deux facteurs explique l'énolisation plus faible des β-cétoesters comparée à celle des β-dicétones (2) et l'accroissement de la proportion d'énol par remplacement d'un radical méthyle par un radical phényle (3). Les caractères électroniques (attracteur ou donneur d'électrons) et l'exigence stérique des

radicaux R, R' et R" déterminent également la valeur de la constante d'équilibre cétone-énols (3). Ces observations sont illustrées par les exemples du tableau I (le pourcentage en énol se rapporte à l'ensemble des tautomères énoliques).

TABLEAU I

Degré d'énolisation de composés β-dicarbonylés du type RCOCHR"COR' en fonction de la nature des substituants R, R' et R".

N°	R	R"	R'	Conditions	% énol	Ref.
1	CH_3	H	CH_3	pur	79	(3)
2	C_6H_5	H	CH_3	$CDCl_3$	90	(4)
3	C_6H_5	H	C_6H_5	pur(CCl_4)	100	(3)
4	CH_3	H	OEt	pur	7,5	(2)
5	C_6H_5	H	OEt	pur	22	(2)
6	p-$MeOC_6H_4$	H	CH_3	$CDCl_3$	88	(4)
7	p-$NO_2C_6H_4$	H	CH_3	$CDCl_3$	98	(4)
8	CH_3	CH_3	CH_3	pur	28	(3)
9	C_6H_5	CH_3	CH_3	pur	4	(3)
10	CH_3	$CH_2C_6H_5$	CH_3	pur	46	(3)
11	CF_3	H	CH_3	pur	97	(3)
12	CH_3	Cl	CH_3	pur	92	(3)

Nous constatons que l'énolisation croît lorsque l'on remplace un radical aliphatique par un radical phényle (1,2 et 3 ou 4 et 5), ce dernier stabilisant l'énol par effet de résonance. Par contre, lorsque l'encombrement stérique devient important (8 et 9), la substitution de CH_3 par C_6H_5 diminue le taux d'énol. Des radicaux R et R' attracteurs d'électrons augmentent la

proportion de forme énolique (1 et 11, 6 et 7) et une β-dicétone est toujours plus énolisée qu'un β-cétoester analogue (1 et 4, 2 et 5). L'équilibre est déplacé vers la forme dicétonique lorsque R" est volumineux (1 et 8) ou donneur d'électrons (9 et 12 chez lesquels les effets stériques sont d'importance voisine). Si, pour des composés de structure voisine, on peut mettre en évidence et expliquer l'influence des différents facteurs sur leur équilibre céto-énolique, bien souvent les interprétations sont rendues difficiles par la compétition entre différents effets chez un même radical. C'est le cas par exemple du radical phényle $-C_6H_5$ chez lequel les effets mésomère et stérique ont souvent des influences opposées.

Nature du milieu

La nature du milieu joue un rôle très important dans la stabilisation des tautomères en présence. Ainsi un solvant protique polaire stabilise plus la forme cétonique par formation de liaisons hydrogène cétone-solvant que la forme énolique, chez laquelle il y a compétition entre la chélation et la liaison hydrogène avec le solvant. Par interactions entre dipôles, un solvant polaire non protique modifiera également la constante d'équilibre céto-énolique pour, en général, stabiliser la cétone. Cet effet de polarité du milieu intervient aussi lors de la dilution d'un composé énolisable polaire, modifiant la constante diélectrique du milieu (3) et c'est pourquoi on est amené en fait à considérer l'influence du solvant comme un effet diélectrique global (solvant plus soluté).

Cet effet de solvant et de polarité du milieu peut être illustré dans le cas de l'acétylacétone et de l'acétylacétate d'éthyle (tableau II).

L'influence de la polarité du solvant sur l'équilibre céto-énolique de l'acétylacétone est particulièrement nette : on passe de 95% d'énol dans le cyclohexane, 94% dans le tétrachlorure de carbone, 75% dans l'acétone à 60% dans le diméthylsulfoxyde. En augmentant la constante diélectrique du solvant (concentration en soluté constante), on stabilise la forme dicétonique. De même, en augmentant la concentration de l'acétylacétone en solvant peu polaire (constante diélectrique ϵ croissant), on diminue son énolisation. Inversement, comme l'acétone et le diméthylsulfoxyde ont des constantes diélectriques plus fortes que la β-dicétone, on déstabilisera l'énol par effet de dilution.

On ne possède pratiquement pas d'interprétations théoriques globales pour rendre compte quantitativement de ces variations. Cependant, comme on vient de le voir à l'aide de quelques exemples, nous constatons qu'en général, dans un milieu de faible constante diélectrique (solvant inerte, soluté polaire à faible concentration), l'énolisation des espèces β-dicarbonylées est facilitée.

TABLEAU II

Influence de la polarité du milieu sur la proportion d'énol de l'acétylacétone 1 et l'acétylacétate d'éthyle 4.

	Milieu (fraction molaire)		Enol %	Ref.
$CH_3COCH_2COCH_3$ ⇌ $CH_3-C(OH\cdots O)=CH-C(=O)-CH_3$	cyclohexane	(n ∿ 0)	95	(3)
	CCl_4	(n ∿ 0)	94	
	acétone	(n ∿ 0)	75	
	DMSO	(n ∿ 0)	60	
	DMSO	(n = 0,7)	70	
	pur	(n = 1)	78	
	CCl_4	(n = 0,8)	82	
	CCl_4	(n = 0,4)	90	
$CH_3COCH_2CO_2Et$ ⇌ $CH_3-C(OH\cdots O)=CH-C(=O)-OEt$	hexane	(n = 0,3)	39	(2)
	EtOH	(n = 0,3)	10	
	CH_3CN	(n = 0,3)	5	

2. *Interconversion entre énols cis de composés β-dicarbonylés*

. Enols symétriques

Les structures cristallines du dibenzoylméthane $C_6H_5COCH_2COC_6H_5$ et de deux de ses dérivés symétriques disubstitués en méta (dibromo et dichloro) ont été étudiées par diffraction des rayons X. On trouve, pour le premier, une structure énolique non plane et une dissymétrie de la liaison hydrogène intramoléculaire montrant que l'hydrogène énolique ne se trouve

pas à égale distance des deux atomes d'hydrogène (5). Ce n'est pas le cas pour les di-méta-chloro-et di-méta-bromo-benzoylméthanes dont on a montré la planéité des structures et la symétrie des liaisons hydrogène formées (6).

Cette technique d'étude de l'état cristallin mise à part, il y a très peu de possibilités pour observer directement les différentes espèces cis. Cela tient au rapide échange du proton énolique entre les deux sites carbonylés et, dans quelques cas favorables (énols dissymétriques), des dosages sont possibles, sans cependant réussir à identifier les deux énols.

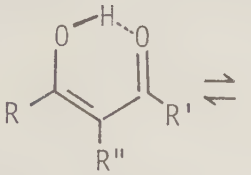
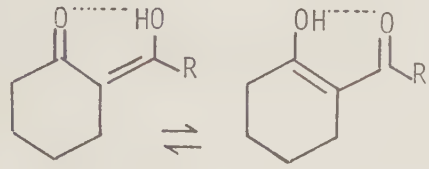
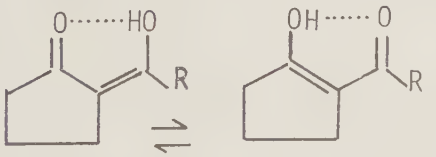
. Enols dissymétriques

Différentes méthodes ont été utilisées pour déterminer les proportions relatives d'énols cis pour des β-dicétones dissymétriques : méthylation par le diazométhane pour donner les éthers d'énols correspondants (7), méthodes spectroscopiques (UV, IR, RMN). La résonance magnétique nucléaire a permis dans certains cas un dosage correct des formes énoliques cis en présence, alors que par les autres méthodes les mesures étaient, dans la plupart des cas, très approximatives. Tandis que la résonance du proton s'est pratiquement limitée au cas des β-céto-aldéhydes linéaires (8) ou cycliques (9), la résonance magnétique de l'oxygène 17 a permis le dosage d'une plus grande variété de β-dicétones (10).

Le principe de ces dosages est dû essentiellement à GARBISH (9) : si l'échange entre deux énols a lieu à une vitesse plus grande que les différences de fréquences de résonance du proton , de l'oxygène 17 ou du carbone 13 entre les signaux des énols cis individualisés, on obtient un spectre correspondant à l'existence d'une seule espèce. Les positions des signaux de résonance y sont alors les moyennes pondérées des déplacements chimiques des énols distincts. Ces facteurs de pondération correspondent aux proportions relatives des deux énols cis et interviennent également au niveau des constantes de couplage, à condition que l'échange y soit uniquement intramoléculaire. On a pu ainsi mesurer de nombreuses constantes d'équilibre entre les énols cis de β-dicétones symétriques ou non (tableau III).

TABLEAU III

Dosages par RMN des proportions d'énols cis pour quelques β-dicétones.

A ⇌ B	N°	R	R"	R'	$K_e=\frac{(B)}{(A)}$	Ref.
	13	H	Ph	H	1	(8)
	14	H	Ph	CH_3	0,5	(8)
	15	CH_3	H	Ph	1,29	(10)
	16	H			2,02	(10)
	17	CH_3			2,34	(10)
	18	Ph			1,32	(10)
	19	CH_3			0,43	(10)
	20	Ph			0,25	(10)

De l'ensemble de ces études, d'ailleurs en accord avec les prévisions des méthodes de calculs théoriques, peuvent être déduites deux règles permettant de prévoir la direction d'énolisation des systèmes linéaires dicarbonylés :

a) le système $C_6H_5-C(OH)=\overset{|}{C}-COR$ est plus stable que le système $C_6H_5CO\overset{|}{C}=C(OH)R$ (R non aromatique) ; c'est ainsi que pour le composé 15 on a $K_e > 1$.

b) Lorsqu'il existe un groupe méthyle R et un atome d'hydrogène, liés aux carbonyles, celui qui s'énolise préférentiellement est le carbonyle aldéhydique ; c'est-à-dire pour le composé 14, la forme A.

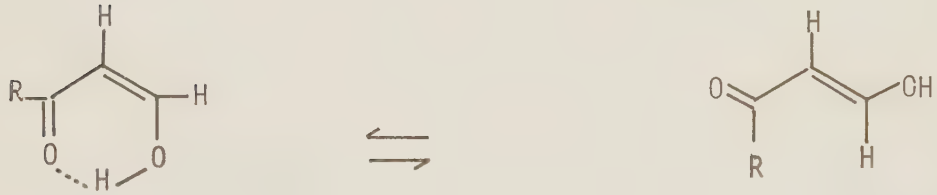
Ceci conduit à la séquence suivante, par ordre décroissant de facilité d'énolisation : $C_6H_5CO > HCO > CH_3CO$.

Pour les systèmes cycliques, les doubles liaisons endocycliques sont favorisées dans les énols des cyclohexanones, alors que l'inverse se produit pour les cyclopentanones (16 à 20).

3. Equilibre entre les énols cis et trans de composés β-dicarbonylés

Bien que les énols cis soient nettement les plus favorisés énergétiquement, à cause de la formation d'une liaison hydrogène intramoléculaire, on a pu, dans certain cas (quand R, R et R" sont volumineux et par effets de solvant), mettre en évidence des proportions non négligeables d'énols trans (19).

Très peu de travaux ont été effectués concernant l'équilibre cis-trans des énols des β-dicétones. Faisant l'hypothèse que l'isomérisation cis-trans des énols est plus lente que l'action du diazométhane pour synthétiser les éthers d'énols correspondants, on a pu obtenir par exemple quelques renseignements sur l'équilibre cis-trans de l'acétylacétone (7). L'utilisation des méthodes physiques a permis de résoudre les problèmes de configurations et de conformations relatifs au dialdéhyde malonique 21 et à l'acétyl-acétaldéhyde 22 (11) :

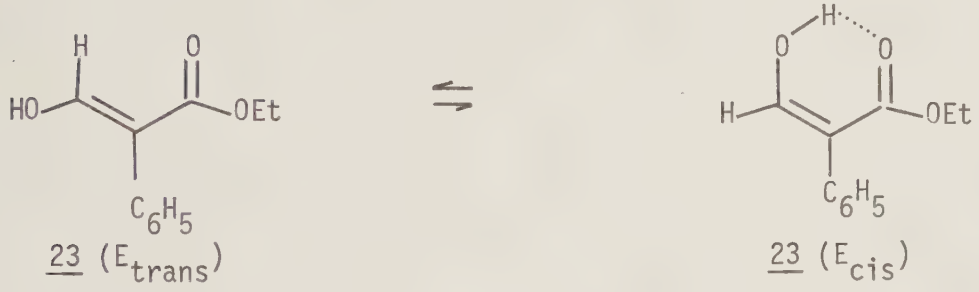


21a et 22a (cis,s-cis) ⇌ 21b et 22b (trans,s-trans)

Pour les produits 21 (R=H) et 22 ($R=CH_3$) GEORGE et MANSELL ont montré, à partir des valeurs des constantes de couplage, que les formes énoliques se présentaient en milieu peu polaire sous la configuration cis($CHCl_3$,CCl_4) avec la conformation s-cis et que dans l'eau la configuration trans sous la forme s-trans était prépondérante.

Une illustration intéressante de cette interconversion cis-trans a été donnée très récemment par FORSEN (1, p.217). Elle concerne le formyl-phénylacétate d'éthyle 23 qui se présente sous deux formes séparables : une forme liquide correspondant à un mélange des formes cétonique C et énolique E_{cis}, et un solide identifiable comme étant l'énol trans.

23(C) : HCO $CH(C_6H_5)$ CO_2Et

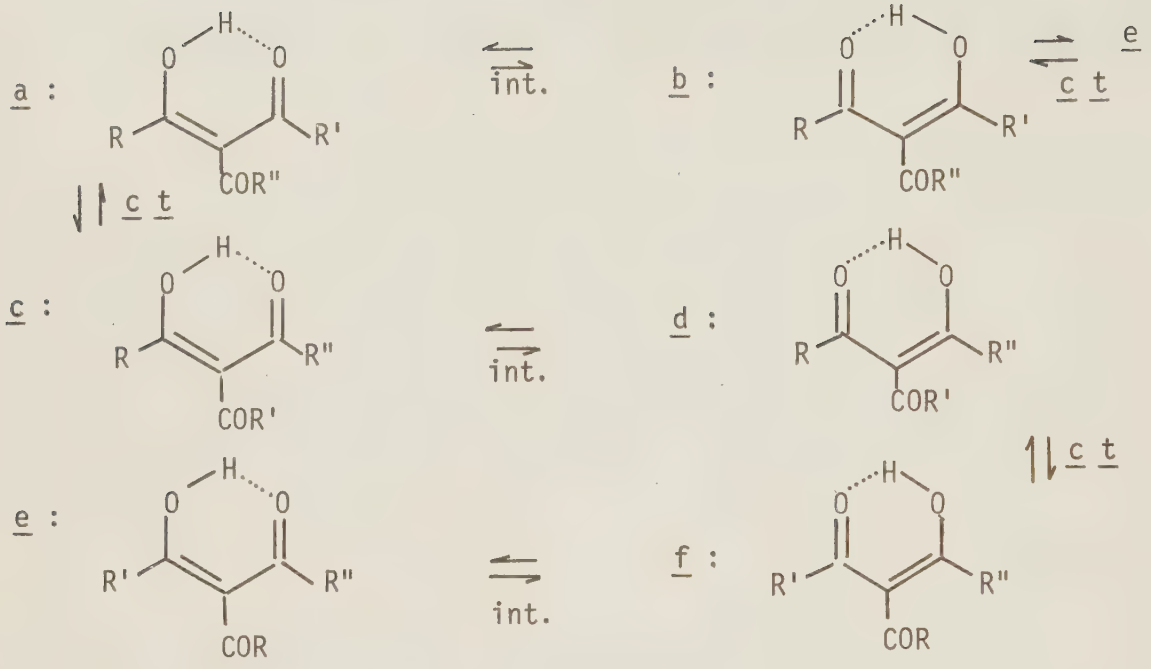


23 (E_{trans}) ⇌ 23 (E_{cis})

L'auteur montre que l'isomère trans en solution dans le chloroforme se transforme lentement en l'isomère cis, le composé cis se transformant par dissolution dans le diméthylsulfoxyde en son isomère trans. Notons aussi que ces isomérisations sont catalysées par les bases (triéthylamine).

4. Enolisation des composés tricarbonylés RCO(R"CO)CHCOR'

La notion de tautomérie interne et externe a été introduite par FORSEN (1), pour distinguer les nombreux isomères possibles. Pour un composé dissymétrique (R ≠ R' ≠ R"), six énols de type cis sont à envisager (a à f). Pour un composé symétrique (R = R', R"), il existe deux paires de tautomères internes correspondant à un rapide échange du proton énolique sur deux carbonyles (a et b, c et d) et quatre couples de tautomères externes correspondant aux couples de configurations a et c, b et c, a et d, b et d. Remarquons que cette nomenclature associe par couples les espèces en présence et permet de différencier deux types d'interconversions dont l'une (tautomérie interne) est beaucoup plus rapide que l'autre (tautomérie externe), cette dernière nécessitant au moins une isomérisation cis-trans des énols (c-t)



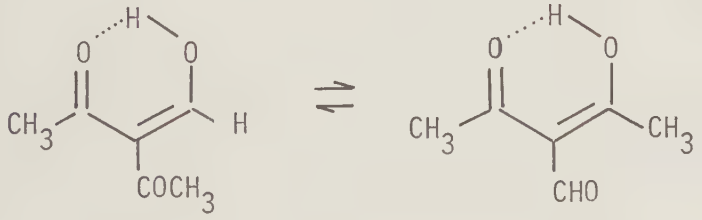
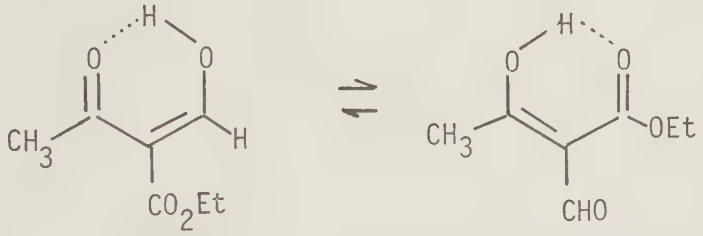
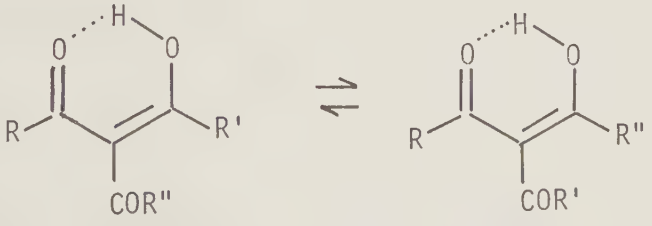
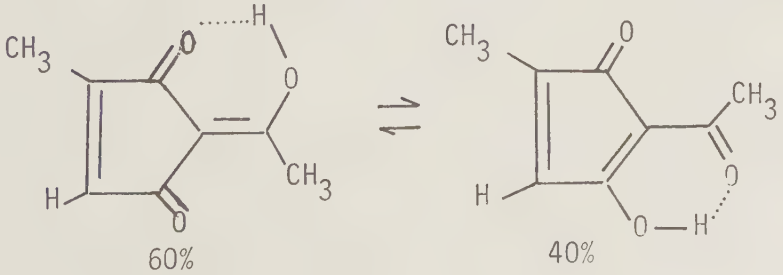
D'une manière générale, seuls les tautomères externes pourront être différenciés les uns des autres en RMN (tableau IV). Le spectre RMN du diacétylacétaldéhyde 24 (R = R' = CH_3, R" = H) dans le tétrachlorure de carbone montre l'existence de deux tautomères externes dans le rapport $\frac{24b}{24d}$ = 4. Pour ce composé, l'examen du couplage du proton aldéhydique montre que la forme 24d est légèrement plus stable que son tautomère interne 24c, (conformément à ce que l'on observe chez les β-dicétones), alors que les méthyles des tautomères 24a et 24b sont équivalents. La plus grande stabilité de l'énol symétrique 24b comparée à 24d provient probablement de la plus grande délocalisation électronique dans ce système. L'acétylformylacétate d'éthyle 25 (R = CH_3, R' = OEt, R" = H) peut donner six tautomères chélatés. Deux signaux correspondant à deux tautomères externes sont détectés. Il s'agit des formes 25(c+d) et 25a dont le tautomère interne 25b est à exclure car il supposerait l'énolisation de la fonction ester (de même que 25e). Le troisième tautomère externe 25f n'est pas observé. De plus, l'examen du couplage entre le proton aldéhydique et l'hydroxyde énolique montre que le tautomère 25d est plus stable que son tautomère interne 25c. Des travaux

analogues ont été réalisés sur des triacylméthanes et des composés cycliques : composés 26 et 27 (tableau IV).

Dans certains cas, on a aussi constaté que l'échange intermoléculaire du proton énolique dans les β,β'-tricétones peut avoir lieu plus rapidement que l'interconversion entre tautomères externes, laquelle est catalysée notamment par les bases (amines).

TABLEAU IV

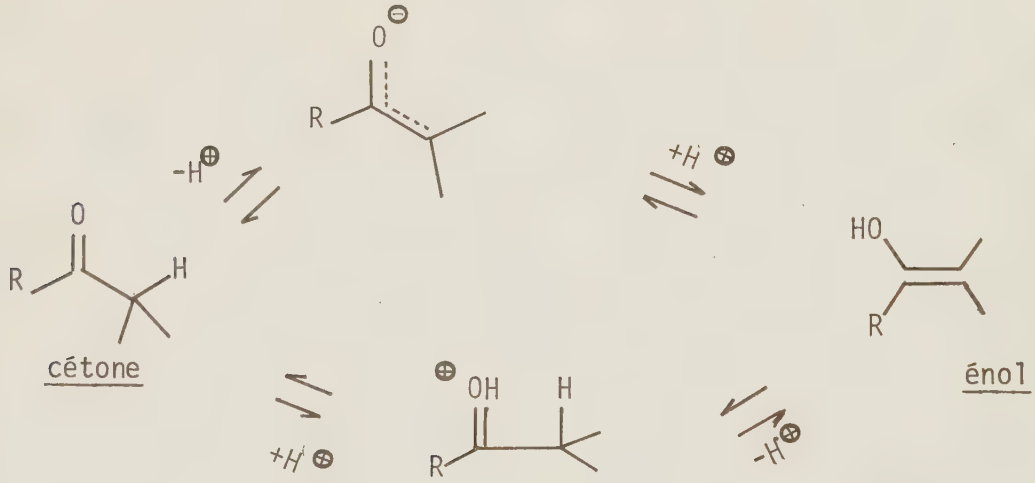
Dosage par RMN des tautomères externes de quelques composés tricarbonylés.

énols	N°	Ref.
 24d 20% ⇌ 24b 80%	24	(8)
 25d 90% ⇌ 25a 10%	25	(8)
 50% ⇌ 50% R=CH_3 R'=C_6H_5 R"=p-$NO_2C_6H_4$	26	(21)
 60% ⇌ 40%	27	(1)

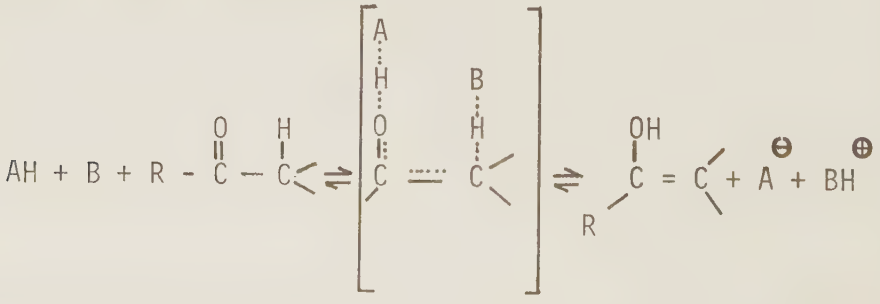
II. MECANISME DE L'ENOLISATION - CINETIQUE -

Il est bien connu que l'énolisation est catalysée par les bases et les acides, ou par les deux simultanément (mécanisme concerté). Différents types de mécanismes ont été invoqués et, jusqu'à présent, aucun schéma général n'a été proposé. En effet, la nature de l'espèce carbonylée énolisable comme celle du milieu réactionnel suggèrent des états transitoires variés. La plupart des études de mécanisme ont été effectuées en solvants protiques où le solvant joue un rôle important pour définir l'état transitoire. Les recherches en milieux peu polaires sont très limitées. Dans ce domaine, il reste encore à tenter de mieux expliquer les rôles respectifs des catalyseurs et des solvants, et à comparer ces réactions avec d'autres tautoméries faisant intervenir le proton.

Deux mécanismes principaux peuvent être proposés pour l'énolisation. Le premier type - le plus général - met en jeu deux réactions consécutives où les espèces intermédiaires sont soit des anions, soit des cations. Ce genre de processus est donc catalysé aussi bien par les acides que par les bases.



Un deuxième schéma a été proposé pour quelques cas particuliers et correspond à un mécanisme concerté de catalyse acide et basique :



Cinétique de l'énolisation : mesures de constantes de vitesse

. De nombreuses évaluations de constantes de vitesse d'énolisation ont été obtenues en milieu aqueux pour des monocétones et des β-dicétones. Les mesures sont réalisées généralement en catalyse basique ou acide. Parmi beaucoup d'exemples, nous avons choisi pour illustrer ces différentes possibilités les résultats obtenus récemment par DUBOIS et coll. (12) au cours d'une étude de la nature de l'influence des groupes alkyle R sur les vitesses d'énolisation de composés carbonylés (tableau V).

TABLEAU V

Constantes de vitesse d'énolisation à 25°C en catalyse acide (k_a) pour quelques monocétones et en catalyse basique (k_b) pour quelques acétyl-acétones substituées d'après J.E. DUBOIS et coll. (12).
Milieu aqueux acide : 0,5N HBr dans 75% acide acétique-eau.
Milieu aqueux basique : catalyseur OH^- en milieu de force ionique 0,1.

	$k_a \times 10^5 (s^{-1})$	$k_b (M^{-1}s^{-1})$
R	$(CH_3)_3C\text{-}CO\text{-}CH_2R$	$CH_3COCHRCOCH_3$
H	2,10	$2,4 \times 10^4$
CH_3	0,72	130
C_2H_5	0,49	38

. En milieu non aqueux, peu de mesures cinétiques ont été décrites jusqu'ici. Citons, parmi les premiers résultats obtenus, ceux de TAKEMURA et BABA (13) concernant l'isomérisation en catalyse basique de l'anthrone en anthranol dans différents solvants organiques non polaires et en présence de triéthylamine (tableau VI).

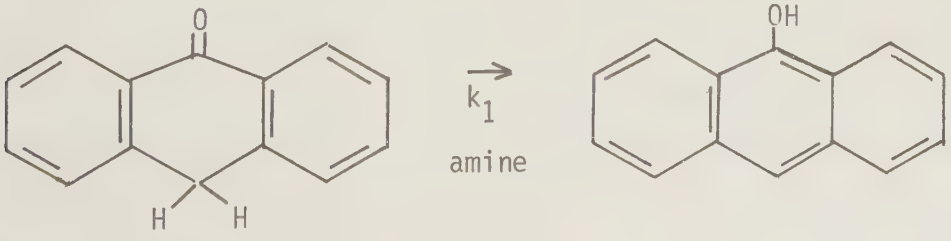


TABLEAU VI

Cinétiques de l'énolisation (en catalyse basique) de l'anthrone d'après TAKEMURA et BABA (13).

Solvant	$k_1 (M^{-1}.s^{-1})$	$\Delta H^{o\neq} (kJ.mole^{-1})$	$\Delta S^{o\neq} (J.deg^{-1}mole^{-1})$
isooctane	$5,85 \times 10^{-3}$	48	- 124
benzène	0,32	24	- 172

Dans l'isooctane ou le benzène, ces mêmes auteurs ont constaté que l'énolisation de l'anthrone en l'absence de catalyseurs est très lente (14). Ils notent qu'à l'état de traces, la triéthylamine accélère la cinétique d'équilibration, mais n'influe pas sur la constante d'équilibre elle-même.

Il faut remarquer que cet exemple est pratiquement le seul dans ce domaine (énolisation en milieu inerte) et c'est la raison pour laquelle nous avons entrepris une étude analogue dans le cas des β-dicétoesters.

III. METHODES D'ETUDE DE L'EQUILIBRE CETO-ENOLIQUE

Parmi les techniques utilisées pour la détermination des constantes d'équilibre céto-énolique, on peut distinguer les méthodes chimiques des méthodes utilisant des données physiques et plus particulièrement spectroscopiques.

Les premières utilisent des réactions spécifiques aux énols à condition qu'elles se produisent plus rapidement que l'énolisation elle-même. C'est le cas de la méthode de dosage au brome de MEYER qui, depuis sa première utilisation dès 1911 (15),a souvent été modifiée (16) et améliorée par de nombreux auteurs (17). Bien qu'encore utilisées de nos jours, ces méthodes ont été supplantées par les techniques spectroscopiques dans l'ultraviolet et l'infrarouge et surtout par la résonance magnétique nucléaire du proton, de l'oxygène 17 et du carbone 13, qui a été très largement utilisée.

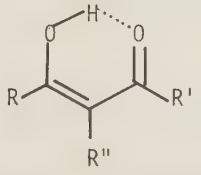
L'intégration des signaux caractéristiques des différentes espèces en équilibre permet, dans beaucoup de cas, des dosages précis par résonance magnétique nucléaire du proton. L'observation du proton de l'hydroxyle énolique résonnant à champ faible (δOH souvent supérieur à 10 ppm) est la façon la plus commode pour doser les différents énols et connaître leur structure. Cet aspect mérite une attention particulière en ce qui nous concerne, étant donné son importance dans les attributions de structure de composés tricarbonylés chez lesquels plusieurs tautomères énoliques sont en présence.

Déplacement chimique de l'hydroxyle énolique en résonance magnétique nucléaire

Il est classique de relier la position de l'hydroxyle énolique à la "force" de la liaison hydrogène, qui semble être le principal facteur de stabilisation des énols. C'est ainsi que les diaroylméthanes très énolisés présentent un signal d'hydroxyle énolique vers 17 ppm, tandis que chez les β-dicétones aliphatiques et les β-cétoesters moins énolisés les signaux énoliques apparaissent respectivement vers 15 ppm et 13 ppm (tableau VII). On a souvent relié ce déplacement vers les champs faibles de l'hydroxyle énolique à l'augmentation de la "force" de la liaison hydrogène aussi bien pour des β-dicétones (18) que pour des tricétones énolisables (23,24). Cette variation peut d'ailleurs être reliée de façon linéaire à l'abaissement de fréquence du carbonyle cétonique en infrarouge, tant pour des systèmes chélatés (18,19,23,24) que pour des associations intermoléculaires (25). Malgré cette fréquente analogie, plusieurs auteurs ont noté certaines anomalies. Elles concernent deux problèmes : d'une part, pour une même espèce tricarbonylée présentant au moins deux énols, l'isomère énolique le plus abondant ne présente pas forcément un hydroxyle énolique à champ plus faible et d'autre part entre différentes espèces dicarbonylées de structures voisines, celle qui présente un plus grand taux d'énol est parfois celle dont l'hydroxyle énolique est déplacé vers les champs forts. Le premier cas est illustré par l'exemple de la cinnamoylpentanedione 28 chez laquelle le tautomère 28a, dont l'hydroxyle résonne à champ légèrement plus fort, est deux fois plus abondant que l'autre tautomère 28b (23). Remarquons cependant que la différence de déplacement chimique est minime : 17 ppm et 16,90 ppm. Mais cet exemple est une exception, et pour la plupart des triacylméthanes, l'énol prépondérant présente son hydroxyle énolique à champ le plus faible (tableau VII).

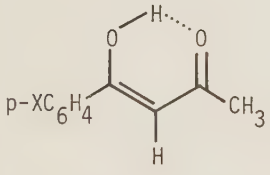
TABLEAU VII

Comparaison entre le déplacement chimique de l'hydroxyle énolique en RMN et la stabilité de l'énol pour des composés énolisables β-dicarbonylés et β,β'-tricarbonylés :



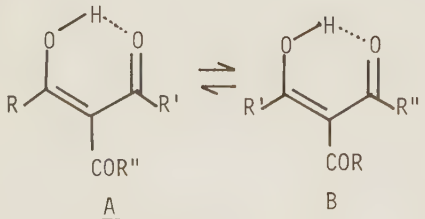
β-dicétones

R	R"	R'	% énol (CCl_4)	δ(OH)	νCO cm^{-1}	Ref.
CH_3	Cl	CH_3	92	15,55	1618	(18)
CH_3	H	CH_3	96	15,84	1623	(18)
CH_3	NO_2	CH_3	100	16,95	1595	(18)
C_6H_5	H	CH_3	91	16,27		(4)
C_6H_5	H	C_6H_5	100	17		(3)



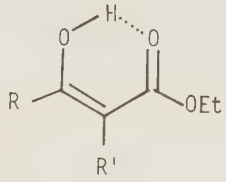
Benzoylacétones substituées

X	% énol ($CDCl_3$)	δ(OH)	Ref.
$N(CH_3)_2$	78	16,52	(4)
OMe	89	16,42	(4)
H	91	16,27	(4)
Br	93	16,00	(4)
Me	94	16,26	(4)
NO_2	98	15,67	(4)



Composés tricarbonylés

R	R"	R'	A δOH	A %	B δOH	B %	Ref.
H	CH_3	CH_3	17,10	20	18,30	80	(8)
H	OEt	CH_3	17,10	90	14,40	10	(8)
CH_3	OEt	CH_3	18,16	100	-	0	(23)
C_6H_5	$p\text{-}NO_2C_6H_4$	CH_3	17,42	50	17,05	50	(21)



β-cétoesters

R	R'	% énol (pur)	δOH	Ref.
CH_3	H	8	12,16	(2)
C_6H_5	H	22	12,80	(2)
CH_3	CH_3	5	12,63	(2)
CH_3	CN	93	13,45	(2)

(R = C_6H_5-CH=CH)

28a

δ(OH) = 16,90 ppm, 66%

28b

δ(OH) = 17 ppm, 33%

L'étude d'une série de benzoylacétones substituées en *para* (tableau VII) met en évidence une influence des substituants que nous pouvons qualifier "d'anormale". C'est ainsi que la *para*-nitrobenzoylacétone (δOH = 15,67 ppm) est énolisée à 98% alors que, dans les mêmes conditions, la p-N,N-diméthylaminobenzoylacétone (δOH = 16,52 ppm) ne l'est qu'à 78% (4). Alors qu'un substituant électroattracteur tel que X = NO_2 paraît renforcer la chélation, comme le prouve la forte énolisation de la benzoylacétone correspondante, le déplacement chimique plus grand de l'hydrogène énolique indiquerait au contraire une chélation plus faible.

Excepté le cas de la cinnamoylpentanedione et de la série de benzoylacétones substituées, on admet d'une manière générale que dans les systèmes di- ou tricarbonylés, la liaison hydrogène est d'autant plus "forte" que le proton énolique est situé à champ plus faible. Lorsque celle-ci est le principal facteur de stabilisation de l'énol, le taux d'énol croît aussi dans le même sens. Cette dernière remarque est souvent valable dans la comparaison de composés dicarbonylés de structure voisine, c'est-à-dire lorsque les autres facteurs de l'équilibre peuvent être considérés comme constants. Au contraire, pour la grande majorité des composés tricarbonylés étudiés jusqu'à présent, lorsque deux énols externes sont en présence, on détecte le plus abondant à champ faible. Ils sont en quantités à peu près égales lorsque les signaux hydroxyliques se trouvent à champ voisin.

Remarquons cependant que ce type de corrélation est délicat à réaliser et plus particulièrement dans la mise au point que nous venons d'effectuer lorsque nous avons comparé les énols de molécules différentes. La comparaison est déjà plus facile entre tautomères énoliques d'une même molécule et c'est de cette façon que nous l'avons envisagée dans notre étude.

IV. CONCLUSION - ORIENTATION DU TRAVAIL -

Les différents travaux concernant l'énolisation ont permis de soulever de nombreux problèmes relatifs à cette importante tautomérie : facteurs structuraux et influence du milieu sur les constantes d'équilibres cétone-énols et énols-énols, mécanismes en milieux protiques et aprotiques et orientations préférentielles de l'énolisation lorsque le choix entre plusieurs sites de chélation est possible. Nous retrouvons cet ensemble de questions chez les diaroylacétates d'éthyle pour lesquels nous nous sommes proposé de définir la structure des tautomères à l'équilibre afin d'apporter des éléments nouveaux sur la tautomérie céto-énolique en général et de mettre en évidence leur originalité par rapport aux autres systèmes. Nous avons orienté plus spécialement ce travail vers les domaines suivants où, comme nous l'avons vu, des compléments d'étude s'imposaient :

- orientation préférentielle de la chélation chez des composés tricarbonylés ;
- stabilité des tautomères liée à la force de chélation et aux facteurs stériques et électroniques ;
- énolisation en milieu aprotique en présence et en l'absence de catalyseurs ;
- éventualité d'un échange entre énols externes d'un même système tricarbonylé.

Ce dernier point est à l'origine de la deuxième partie de notre travail et en a constitué l'objectif essentiel. La mise en oeuvre des techniques récentes d'étude des équilibres par relaxation - la photolyse à éclairs en particulier - nous est apparue un moyen intéressant et original d'initier cet échange entre tautomères énoliques. L'interconversion photochimique des énols nous permettra donc d'associer les études structurale et thermodynamique de l'énolisation à la mise en évidence de la perturbation photochimique de l'équilibre céto-énolique de diaroylacétates d'éthyle.

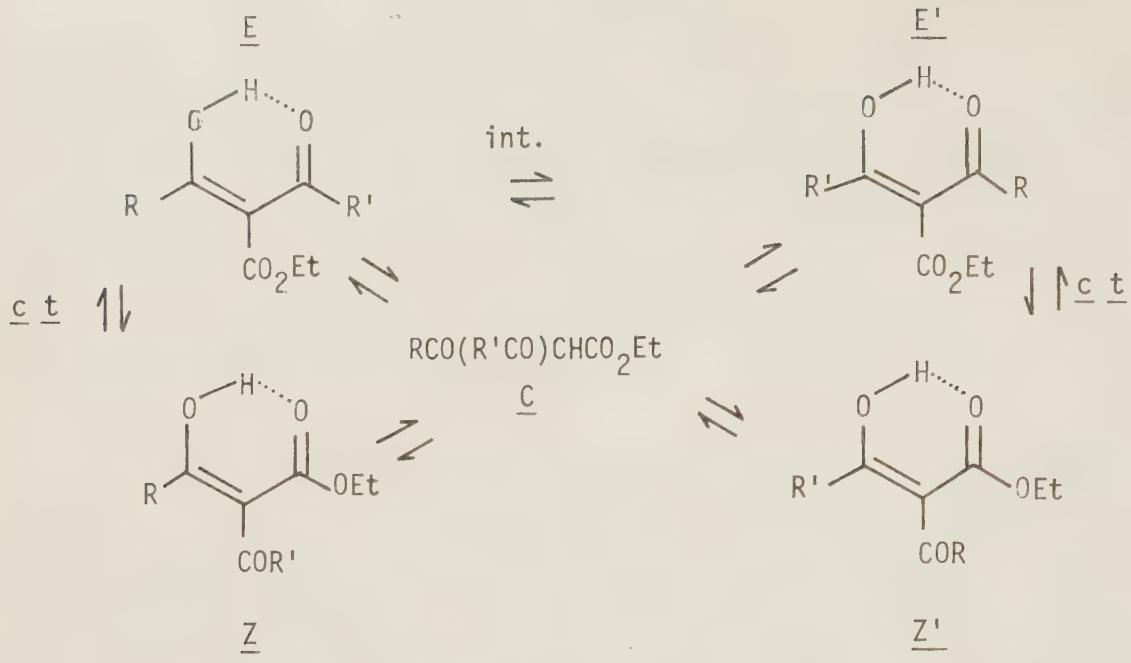
CHAPITRE II

ETUDE DE L'EQUILIBRE CETONE-ENOLS ET ENOLS-ENOLS DE DIACYLACETATES D'ETHYLE.

INTRODUCTION

Dans le cadre des études de l'énolisation de composés β,β'-tricarbonylés RCO(R'CO)CHCOR", il existait très peu de travaux consacrés aux diacylacétates d'éthyle (R" = OEt). C'est pourquoi, dans la première partie de ce travail, nous nous sommes proposé de définir à la fois la structure et les proportions relatives des différents tautomères présents à l'équilibre, grâce aux méthodes physiques habituelles : résonance magnétique nucléaire, infrarouge et ultraviolet. Nous dégagerons ainsi l'importance relative des nombreux facteurs de l'équilibre et, plus particulièrement, celle de l'influenc de la substitution en *para* par des radicaux de propriétés électroniques différentes chez des diaroylacétates d'éthyle symétriquement ou dissymétriquement substitués (R et R' = p-XC_6H_4, R" = OEt).

Dans le cas le plus général (R différent de R'), bien qu'il puisse exister au moins cinq tautomères (C,E,E',Z,Z'), nous pouvons espérer les distinguer à l'aide de leurs signaux respectifs, grâce à la présence du carbonyle ester aux propriétés bien différentes des carbonyles cétoniques. Les symboles E et Z utilisés correspondent à la nomenclature actuelle qui concerne les isoméries cis-trans. On y adopte des règles séquentielles pour classer les groupements dont on compare les positions relatives. Dans le cas des énols envisagés ici, il nous faut comparer la position de l'hydroxyle et du groupement éthoxycarbonyle par rapport à la double liaison carbone-carbone. C'est ainsi qu'une notation Z correspond aux énols présentant ces radicaux en position cis, alors que chez les énols E ces groupements sont en trans.



Notons que nous avons exclu de ces schémas l'éventualité de formes non chélatées et la possibilité d'une énolisation de la fonction ester. On peut en effet admettre que, dans de tels systèmes tricarbonylés, toutes les structures énoliques présentent une chélation, étant donné la proximité, dans chaque configuration, d'un hydroxyle et d'un carbonyle accepteur d'hydrogène. D'autre part, il est bien connu que l'énolisation d'un carbonyle ester est nettement plus difficile que celle d'un carbonyle cétonique. Deux des quatre énols cités précédemment forment une paire de tautomères internes (E et E') et les autres constituent des couples de tautomères externes (E et Z, E et Z', Z et Z', E' et Z, E' et Z'). La détection séparée de ces espèces dépendra de leur vitesse d'échange.

Une grande partie des résultats décrits dans ce chapitre a déjà été publiée par nous-mêmes (26). En ce qui concerne le diacétylacétate d'éthyle, nous avons repris et complété des travaux antérieurs de FORSEN et NILSSON (23). Dans des domaines voisins, NONHEBEL s'est intéressé à l'énolisation de triacylméthanes (20,21) et récemment à celle de diaroylacétates (22). Ce dernier travail en réalité, tout en étant relativement incomplet, ne fait que confirmer les résultats que nous avions publiés auparavant.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons classé en trois groupes les β-dicétoesters $RCO(R'CO)CHCO_2Et$ dont nous avons étudié la structure :

- composés présentant un radical R = CH_3 : diacétylacétate d'éthyle 29 (R = R' = CH_3) et benzoylacétylacétate d'éthyle 30 (R = CH_3, R' = C_6H_5).

- diaroylacétates d'éthyle symétriquement substitués (R = R' = p-XC_6H_4)

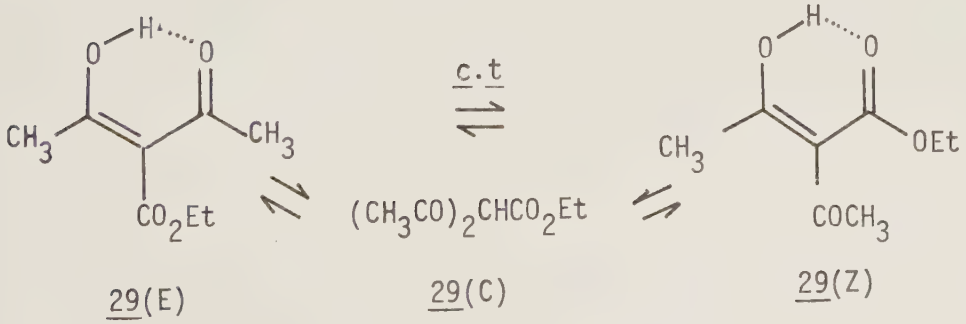
- diaroylacétates d'éthyle dissymétriquement substitués (R = p-XC_6H_4) et R' = p-YC_6H_4).

Les spectres et dosages donnés dans cette partie concernent des solutions équilibrées (sans addition de catalyseur) pendant plusieurs jours, et dans certains cas plusieurs semaines, lorsque la cinétique d'énolisation est très lente.

1. *Diacylacétates d'éthyle possédant au moins un groupement acétyle*

Diacétylacétate d'éthyle 29 (R = R' = CH_3)

Quelques années avant le début de cette étude, FORSEN et NILSSON (23) avaient déjà montré que le diacétylacétate d'éthyle se trouvait entièrement énolisé en solution dans le tétrachlorure de carbone et à l'état liquide pur. Le signal de l'hydroxyle énolique (unique) apparaît à 18 ppm en RMN et l'existence d'un signal méthylique unique permet d'attribuer à l'énol la structure symétrique 29(E), compatible aussi avec un fort déblindage du proton énolique.



29(E) 29(C) 29(Z)

TABLEAU VIII

Caractéristiques spectrales et degré d'énolisation

du diacétylacétate d'éthyle 29 dans différents milieux.

			$-CH_2-CH_3$	$CH_3-C=$	$-O-CH_2-$	-OH	%
RMN δ(ppm)	CCl_4(a)	E	1,18	2,26	4,18	18,54	100
	$CDCl_3$	E	1,37	2,40	4,11	18,20	96
		C	-	2,30	-	-	∿ 2
		Z	1,30	2,25	4,06	-	∿ 2
	DMSO	E	1,14	2,18	4,33	17,90	90
		Z	1,09	2,08	-	-	∿ 3
		C	1,07	2,05	4,25	-	∿ 7
IR $\bar{\nu}(cm^{-1})$	CCl_4(a)	1710 (CO ester E) ; 1560 (CO chélatés E) ; entre 3000 et 2000 cm^{-1} : OH fortement chélaté.					
	CH_3CN	même spectre que dans CCl_4.					

	Solvant	CH_3CN	MeOH	EtOH	$CHCl_3$	$(C_2H_5)_2O$	CCl_4	C_6H_{12}
UV λ(nm)	$\lambda_{(max)}$	275	275	276	277	275	-	275
	$\varepsilon(M^{-1}cm^{-1})$	10700	9400	9600	11700	9700	-	10100
Br_2	% énol	100	100	-	-	-	100	100

(a) Travaux de S. FORSEN et M. NILSSON (23).

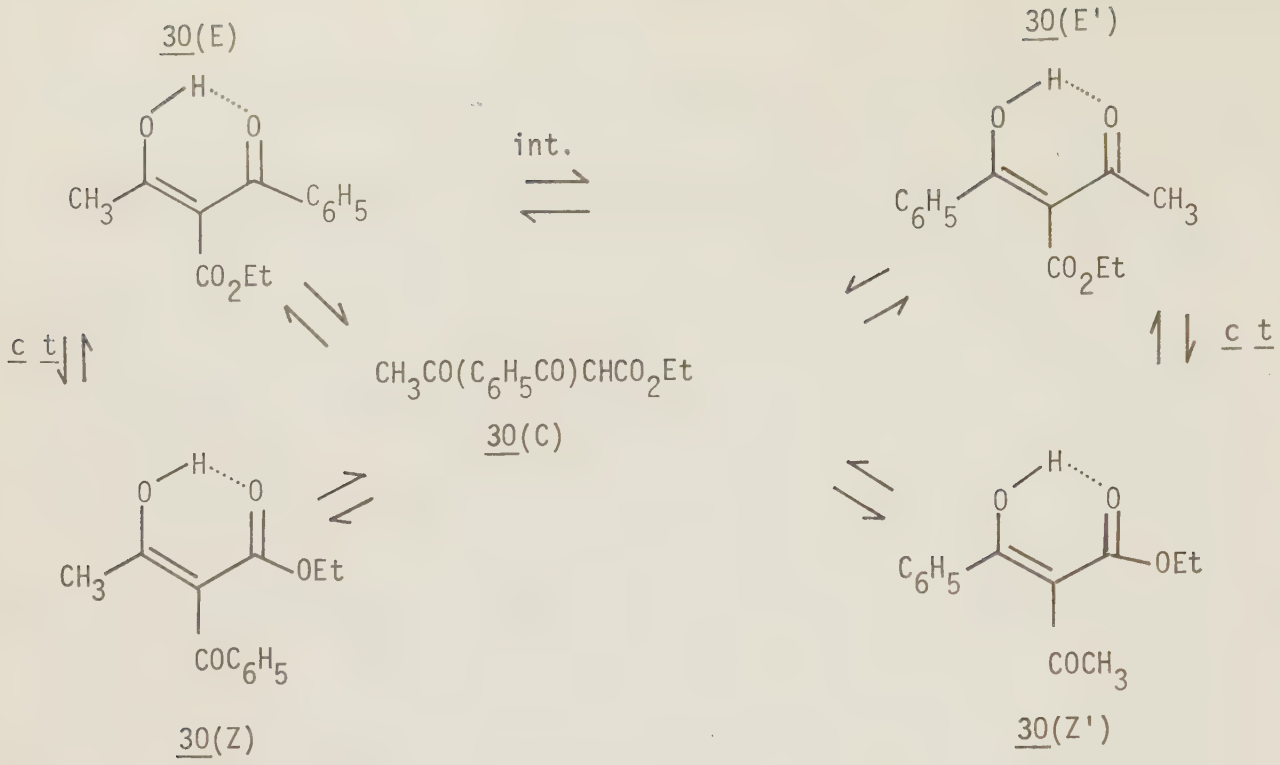
Le spectre RMN à l'état liquide pur est pratiquement le même qu'en solution et on ne détecte aucun signal qu'on puisse attribuer à la forme dicétonique 29(C). Le spectre infrarouge dans la région du carbonyle fait apparaître l'absorption à 1710 cm^{-1} du carbonyle ester conjugué (non chélaté) et une large bande centrée à 1560 cm^{-1} due aux carbonyles cétoniques fortement chélatés. Le spectre ultraviolet ne présente qu'un seul maximum d'absorption. Cet ensemble d'observations est donc compatible avec la forte énolisation de ce β-dicétoester 29 diméthylé, sous la forme 29(E). Nous avons cependant observé dans le deutériochloroforme et le diméthylsulfoxyde l'apparition, après équilibration, de deux types de signaux supplémentaires pour les méthyles, correspondant probablement à la forme dicétonique et à l'énol dissymétrique 29(Z). Ces signaux sont très faibles et cet exemple montre la grande stabilité de l'énol de type E par rapport aux autres tautomères, en particulier l'énol de type Z où se trouve engagé, dans la chélation, le carbonyle ester. L'ensemble des caractéristiques spectrales sont données dans le tableau VIII. Nous avons également consigné les résultats de dosage par le brome qui mettent en évidence l'énolisation totale de ce composé dans tous les milieux. Remarquons que l'attribution des faibles signaux à 29(Z) et à 29(C) est délicate et celle que nous donnons est basée uniquement sur des coïncidences d'intégrations relativement imprécises.

Benzoylacétylacétate d'éthyle 30 ($R = CH_3$, $R' = C_6H_5$)

L'introduction d'une dissymétrie par le remplacement d'un radical méthyle par un radical phényle modifie le degré d'énolisation et fait apparaître un nouveau site de chélation.

Les cinq tautomères suivants peuvent exister à l'équilibre du système : la forme dicétonique $C_6H_5CO(CH_3CO)CHCO_2Et$ 30(C) et quatre énols, les uns de type E, 30(E) et 30(E') et deux autres de type Z, 30(Z) et 30(Z').

Les spectres enregistrés pour ce produit sont complexes, mais l'utilisation d'effets de solvants qui modifient la stabilité des espèces en présence en permet une interprétation plus aisée (tableau IX).



Spectres de résonance magnétique nucléaire

Par résonance magnétique nucléaire, on met en évidence, dans certains cas, l'existence de quatre tautomères. Comme on pouvait le prévoir étant donné le rapide échange de site du proton énolique, on ne peut distinguer les deux tautomères internes de type E. Il nous reste à attribuer les signaux aux espèces 30(C), 30(E) + 30(E'), 30(Z) et 30(Z').

- A l'état liquide pur (figure 1)

Quatre tautomères sont en présence, comme l'indique l'allure des deux triplets nettement dédoublés du groupement ester vers 1 ppm. On constate l'existence vers 5,67 ppm d'un signal dû au proton tertiaire de la forme dicétonique (12%). Au-delà de 10 ppm, deux types de signaux sont observés : à 13,4 et à 17 ppm. Ils correspondent à deux types d'énols respectivement 30(Z) ou 30(Z'), ou 30(Z) + 30(Z'), et 30(E) + 30(E'). Pour les énols de type Z, il peut y avoir coïncidence de déplacement chimique (peu probable en fait) à 13,4 ppm. Il se peut aussi que l'un d'entre eux se trouve en faible proportion et ne donne aucun signal hydroxylique détectable. Quatre signaux dus à différents types de méthyles apparaissent autour de 2 ppm et peuvent être interprétés de la façon suivante :

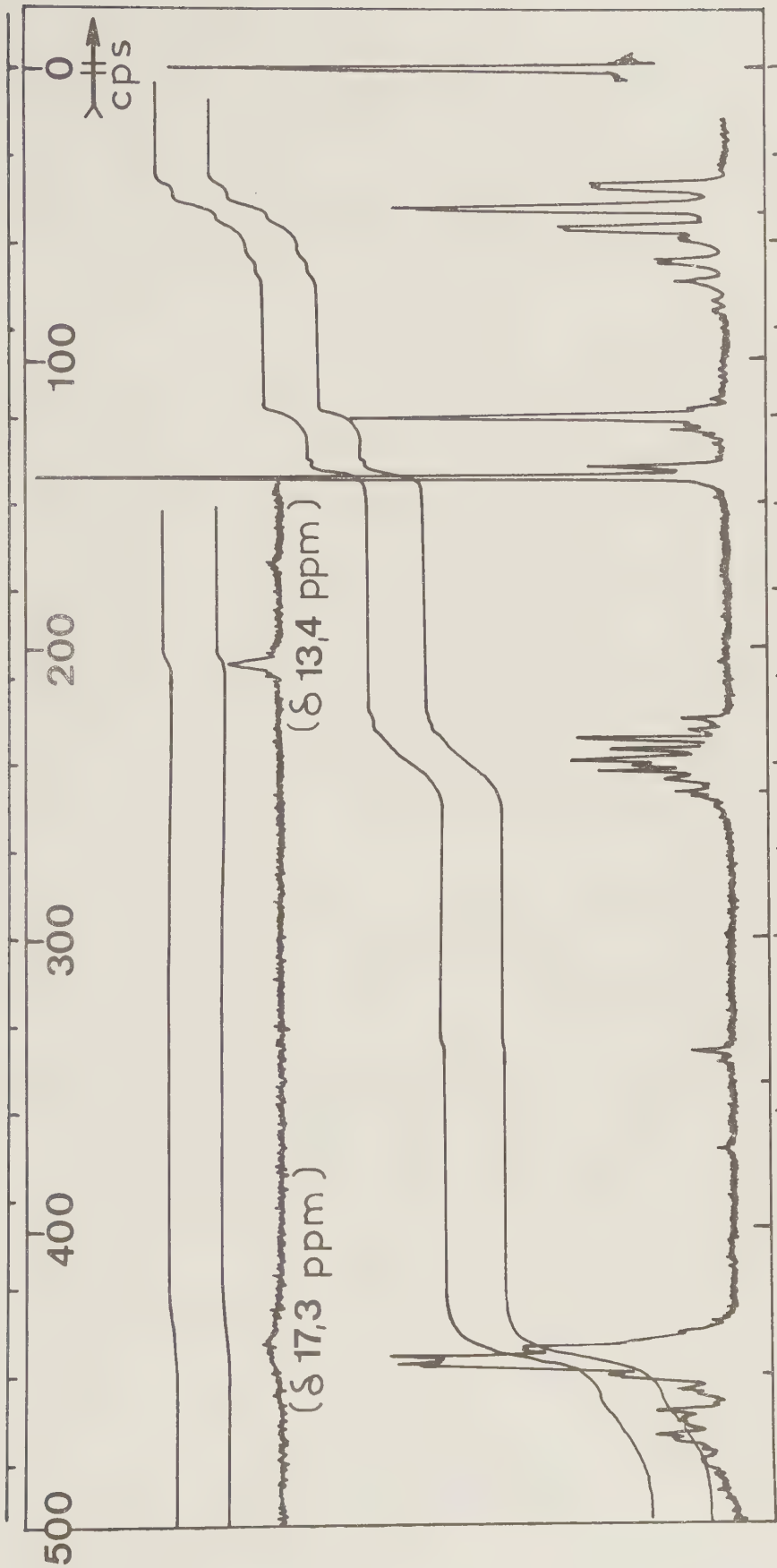


Figure 1 - Spectre RMN du benzoylacétylacétate d'éthyle 30 à l'état liquide pur.

TABLEAU IX

Caractéristiques spectrales et dosages des tautomères en équilibre dans le cas du benzoylacétylacétate d'éthyle 30(R = CH_3, R' = C_6H_5).

(en infrarouge : densités optiques D pour des solutions 0,15 M et des épaisseurs de cuve de 0,13 mm ; f et t.f. : bandes de faibles et très faibles intensités).

E : énols de type E ; Z énols de type Z.

			DMSO	CH_3CN	pur	$CDCl_3$
RMN δ(ppm)	CH_3CO	C	2,25	-	2,30	2,34
		30(Z')	2,32	-	2,37	2,41
	$CH_3C(OH)$	E	1,93	-	2	2,07
		30(Z)	-	-	2,08	2,19
	C - H	C	6,22	5,70	5,67	5,35
	O - H	E	-	17,2	17,3	17,1
		30(Z')	-	13,2	13,4	13,2
	%	C	40	38	12	16
		E	-	31	44	54
		Z(30(Z') majoritaire)	-	31	44	30

		CH_3CN	$CHCl_3$	CCl_4	C_6H_{12}
IR $\bar{\nu}(cm^{-1})$ (D)	CO ester C	1744 (0,46)	1740 (f)	1740 (f)	1740 (f)
	CO ester E	1716 (0,60)	1708 (0,62)	1712 (0,73)	1718 (0,85)
	CO cétone C	1688 (0,43)	1688 (f)	1690 (tf)	1690 (tf)
	CO cétone Z	1664 (0,32)	1665 (0,46)	1668 (0,47)	1671 (0,45)
	C = C énols	-	1646 (0,47)	1648 (0,60)	1648 (0,48)

		CH_3CN	MeOH	$CHCl_3$	$(C_2H_5)_2O$	CCl_4	C_6H_{12}
UV λ(nm) $\varepsilon(M^{-1}cm^{-1})$	λ_1	284	286	285	284	284	284
	ε_1	6750	7200	7600	8850	10500	11500
	λ_2	245	246	250	244	-	245
	ε_2	11000	13400	11600	12600	-	14800
Br_2	(E+Z)%	60	67	75	-	92	98

- à champ le plus faible $CH_3-CO-\overset{|}{C}=$ de l'énol de structure 30(Z') (2,37 ppm soit 44% environ);
- vers les champs forts les structures $CH_3-C(OH)=\overset{|}{C}-$ des autres énols (2 ppm : énols E, soit 44% ; 2,08 ppm : 30(Z) en très faible proportion) ;
- entre les signaux précédents résonne le méthyle de la forme dicétonique CH_3CO- non conjugué (2,30 ppm, soit 12%).

Le benzoylacétylacétate d'éthyle 30 présente donc la caractéristique nouvelle, par rapport à son homologue diméthylé 29, de s'énoliser de deux façons différentes à l'état liquide pur. Il y a donc :

- soit une participation dans la chélation des deux carbonyles cétoniques (type E) correspondant à la détection à champ très faible (17ppm) de l'hydroxyle énolique (44%) ;
- soit celle d'un carbonyle cétonique et du carbonyle ester de 30(Z) ou 30(Z') ; dans ce cas, le déplacement chimique de l'hydroxyle énolique est situé à champ plus élevé que dans les énols de type E (13,4 ppm), comme c'est le cas d'ailleurs chez les β-cétoesters quand on les compare aux β-dicétones (tableau VII).

- En solution

La proportion globale d'énols diminue en milieu très polaire (40% de cétone dans le diméthylsulfoxyde). Les spectres obtenus dans l'acétonitrile et le deutériochloroforme confirment les interprétations données pour celui du liquide pur. Deux sites de chélation sont encore observés et l'examen des mêmes signaux que précédemment conduit au dosage des formes 30(C), 30(E) + 30(E') et 30(Z) ou 30(Z'). Mais comme précédemment l'énol 30(Z) existe en très faible quantité (faible signal méthylique $CH_3-C(OH)=$ à 2,17 ppm). C'est pourquoi nous attribuerons le signal à 13,2-13,4 ppm à l'hydroxyle de l'énol 30(Z'), celui de l'énol 30(Z) n'étant pas observé.

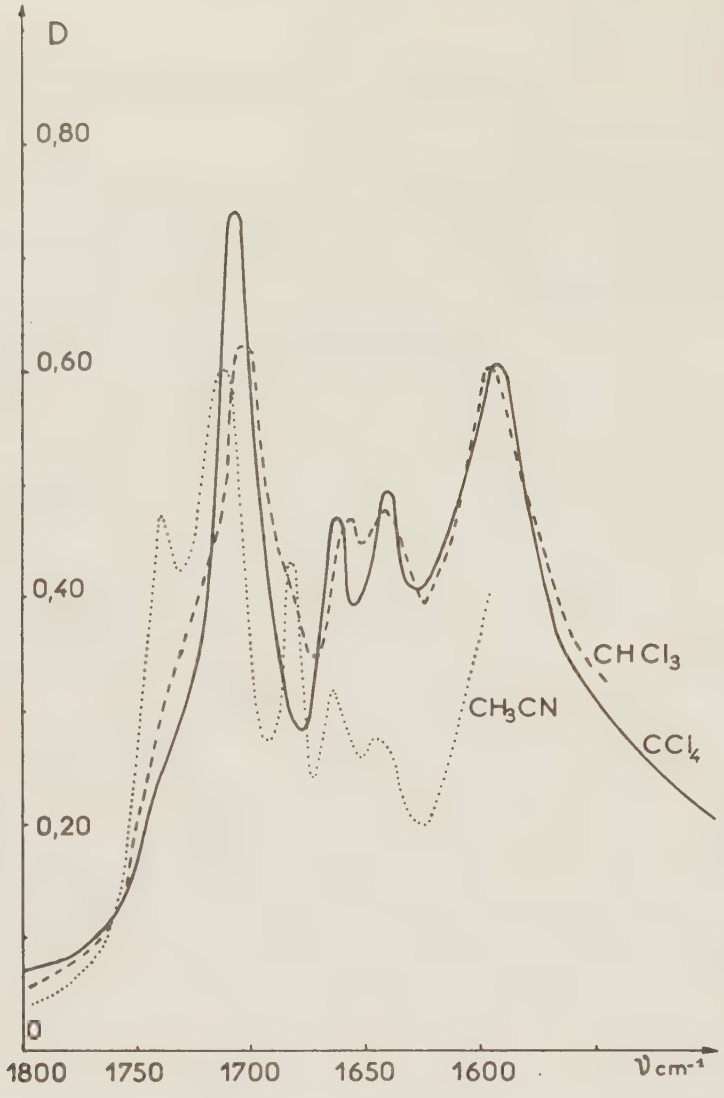


Figure 2 Influence du solvant sur le spectre infrarouge du benzoylacétylacétate d'éthyle 30 (c = 0,16 M, e = 0,13 mm).

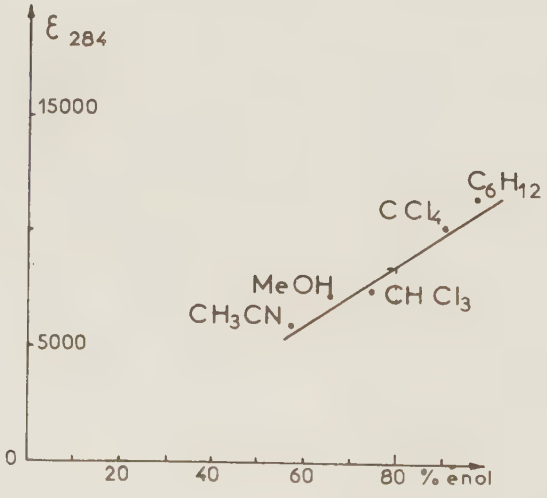


Figure 3 - Variations de ε_{284} avec le pourcentage d'énol calculé par le dosage au brome pour le benzoylacétylacétate d'éthyle 30.

Spectres infrarouge et ultraviolet

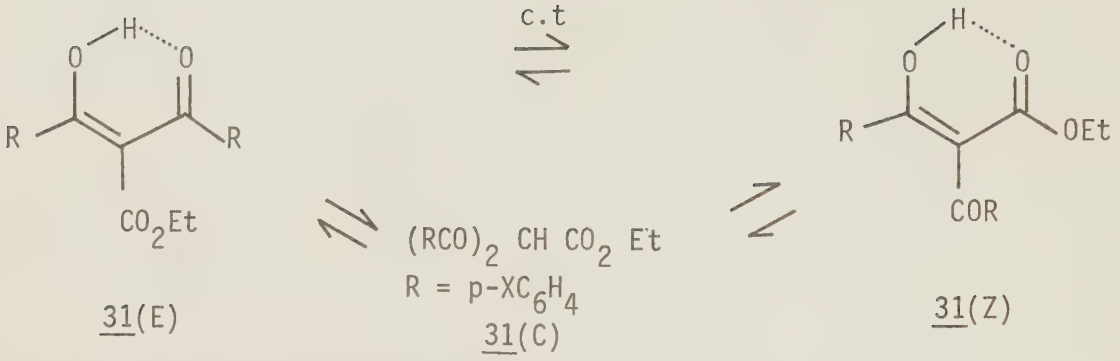
Entre 1800 et 1600 cm^{-1} (figure 2)apparaissent différents types de bandes carbonyle correspondant aux espèces énoliques et cétoniques en présence, les secondes étant plus intenses en milieu polaire (acétonitrile). Les absorptions observées dans cette région concordent avec les résultats de RMN et se répartissent de la façon suivante ($\bar{\nu}$ en cm^{-1}) :
1740-1744 : CO ester C ; 1710-1720 : CO ester des énols de type E ; vers 1700 : CO cétone de C ; 1665-1670 : CO cétone conjuguée des énols ; 1647 : C=C des énols ; bande large entre 1650 et 1600 de tous les carbonyles fortement chélatés.

Aucune absorption caractéristique d'un hydroxyle libre n'est mise en évidence vers 3600 cm^{-1}. Seule apparaît, entre 2000 et 3000 cm^{-1}, une bande peu intense et étalée, que l'on attribue à la vibration de valence d'un hydroxyle fortement chélaté. Cette observation est d'ailleurs valable pour l'ensemble des β-dicétoesters étudiés.

Le spectre ultraviolet du benzoylacétylacétate d'éthyle présente deux maximums d'absorption dont la position varie peu d'un solvant à l'autre : λ_1 = 284 nm et λ_2 = 245 nm. Le déplacement de l'équilibre céto-énolique avec la constante diélectrique du milieu est mise en évidence par la variation relative de l'intensité de ces deux maximums. L'absorption à grande longueur d'onde est essentiellement due aux systèmes énoliques, comme le montre la relation linéaire ε_{284} avec le pourcentage d'énol dosé par le brome (figure 3). D'autre part, la disparition de cette absorption à basse énergie dans le spectre de l'éther d'énol 35 (cf. partie expérimentale) est une indication de la présence d'une forte liaison hydrogène intramoléculaire (27), comme l'est aussi la faible influence de la polarité du milieu et de la concentration sur la position des maximums d'absorption.

2. *Diaroylacétates d'éthyle symétriquement substitués* 31 $(p\text{-}XC_6H_4CO)_2CHCO_2Et$

Une forme dicétonique C et deux tautomères énoliques E et Z sont susceptibles d'être en présence dans des solutions équilibrées de diaroylacétates d'éthyle symétriques 31 :



31a : X = H, dibenzoylacétate d'éthyle

31b : X = OMe, di-(p-méthoxybenzoyl)acétate d'éthyle

31c : X = Cl, di-(p-chlorobenzoyl)acétate d'éthyle

31d : X = NO_2,di-(p-nitrobenzoyl)acétate d'éthyle.

a) Dibenzoylacétate d'éthyle 31a

Spectres de résonance magnétique nucléaire (tableau X)

L'étude en RMN du β-dicétoester diphénylé 31a met en évidence l'existence en solution équilibrée de trois tautomères dont les proportions sont variables d'un solvant à l'autre.

Dans le deutériochloroforme, la forme tricarbonylée 31a(C) est détectée et dosée par le signal du proton tertiaire à 6,25 ppm. Deux structures énoliques 31a (E et Z) sont repérées par deux signaux hydroxyle à champ faible (16,50 et 13 ppm). L'absorption du méthylène de l'ester s'interprète également en fonction de la présence de trois espèces différentes. Comme pour le benzoylacétylacétate d'éthyle, l'attribution des signaux hydroxyle est fondée sur la comparaison entre β-dicétones et β-cétoesters (tableau VII).

Dans l'acétonitrile le proton tertiaire résonne à 6,59 ppm et on n'observe qu'un seul proton chélaté à 13,06 ppm 31a(Z). L'énol de type E en faible proportion est cependant mis en évidence par l'allure du quadruplet du méthylène éthylique.

TABLEAU X

Caractéristiques spectrales et dosages des tautomères en équilibre dans le cas du dibenzoylacétate d'éthyle 31a (R = R' = C_6H_5).
(En infrarouge : densités optiques D mesurées pour des solutions 0,05 M et des cuves de 0,5 mm d'épaisseur).

			CCl_4 0,1M	$CDCl_3$ 0,5M	$CDCl_3$ 0,1M	CH_3CN 0,5M	CH_3CN 0,1M	$C_6H_5NO_2$ 0,5M	$C_6H_5NO_2$ 0,1M	DMSO 0,5M
RMN δ(ppm)	$-CH_3$	C		1,21	1,21	-	-	1,27	1,27	1,85
		Z	1,14	0,95	0,95	-	-	-	-	-
		E		0,84	0,84	-	-	-	-	-
	$-O-CH_2$	C		4,28	4,28	4,25	4,25	4,40	4,40	3,83
		Z	4,25	4,22	4,22	4,20	4,20	-	-	-
		E		3,93	3,93	4,15	-	-	-	-
	- C - H	C	5,94	6,25	6,22	6,59	6,59	6,74	6,74	6,81
	- OH	E	16,90	16,50	-	-	-	-	-	-
		Z	13,07	13,07	13,07	13,06	13,06	13,5	13,5	-
	%	C	25	48	44	88	94	74	75	94
		E	15	11	13	2	-	3	25	6
		Z	60	41	43	10	6	23		

		CH_3CN	$CHCl_3$	CCl_4	C_6H_{12}
IR $\bar{\nu}(cm^{-1})$ (D)	CO ester (C)	1743 (0,91)	1744 (0,475)	1747 (0,27)	1752
	CO ester (E)	- -	- -	1722 (0,325)	1728
	CO cétone (C)	1680-1690(0,80)	1690 (0,54)	1690-1700 (0,35)	1690 - 1700
	CO cétone (Z)	- -	1664 (0,475)	1670 (0,60)	1680
	C = C	- -	1644 (0,40)	1645 (0,57)	1648

		CH_3CN	CH_3OH	C_2H_5OH	$CHCl_3$	$(C_2H_5)_2O$	CCl_4	C_6H_{12}
UV λ(nm) $\varepsilon(M^{-1}\ cm^{-1})$	λ_1	282	282	282	283	285	285	284
	ε_1	4900	6600	7900	10800	10600	13350	14000
	λ_2	247	248	248	252	248	-	246
	ε_2	25600	24800	23500	22000	21300	-	20500
Br_2	% énol	18	27	37	50	-	75	80

Dans le diméthylsulfoxyde, la forme dicétonique est prépondérante (94%) et seul l'examen des quadruplet et triplet du groupement éthyle permet de détecter une forme énolique en faible proportion. Dans le nitrobenzène, les formes C et Z sont dosées à l'aide des signaux des hydrogènes tertiaire (6,74 ppm) et énolique (13,5 ppm). En solution diluée dans le tétrachlorure de carbone on trouve 25% de forme C, 60% d'énol Z et 15% d'énol E.

Pour la plupart de ces solvants, on constate qu'un effet de dilution modifie assez peu l'état du système en équilibre. Au contraire, la polarité du milieu influence considérablement la constante d'équilibre cétone-énols mais assez peu la proportion relative des énols de type E et Z (E% ∿ 0,25 Z%).

Spectres infrarouges (tableau X, figure 4)

Par spectroscopie dans l'infrarouge (1800-1600 cm^{-1}), nous confirmons les interprétations proposées ci-dessus. Dans cette région, les bandes d'absorption carbonyle des différentes espèces en équilibre sont nettement séparées. La réalisation des spectres dans plusieurs solvants de polarité variable met en évidence l'importance de la constante diélectrique du milieu et, par là-même, facilite l'attribution des absorptions, les formes énoliques étant prépondérantes en milieu peu polaire. Les fréquences infrarouges observées entre 1800 et 1600 cm^{-1} s'interprètent donc de la façon suivante ($\bar{\nu}$ en cm^{-1}) : vers 1750 : CO ester de C ; vers 1720 : CO ester de E ; vers 1700 : CO cétonique de C ; 1670 : CO cétonique conjugué de Z ; 1645 C=C des énols ; large bande au-delà de 1650 : ensemble des carbonyles fortement chélatés.

Ces attributions s'appuient aussi sur la comparaison avec le dibenzoylbromacétate d'éthyle 32, caractéristique de la forme dicétonique 31a(C), et avec l'α-benzoyl, β-méthoxycinnamate d'éthyle 33, dont les absorptions carbonyle sont proches de celles des énols du β-dicétoester diphénylé 31a :

		KBr 1%	CCl_4
31a	$(\Phi CO)_2CHCO_2Et$	1730, 1700 et 1680 (dicétone)	1747,1722,1690, 1670,1645 (dicétone et énols)
32	$(\Phi CO)_2CBrCO_2Et$	1754, 1678	1764 et 1740,1683
33	$\Phi C(OMe)=C(CO_2Et)(CO\Phi)$	1718,1666,1624	1726,1680,1624

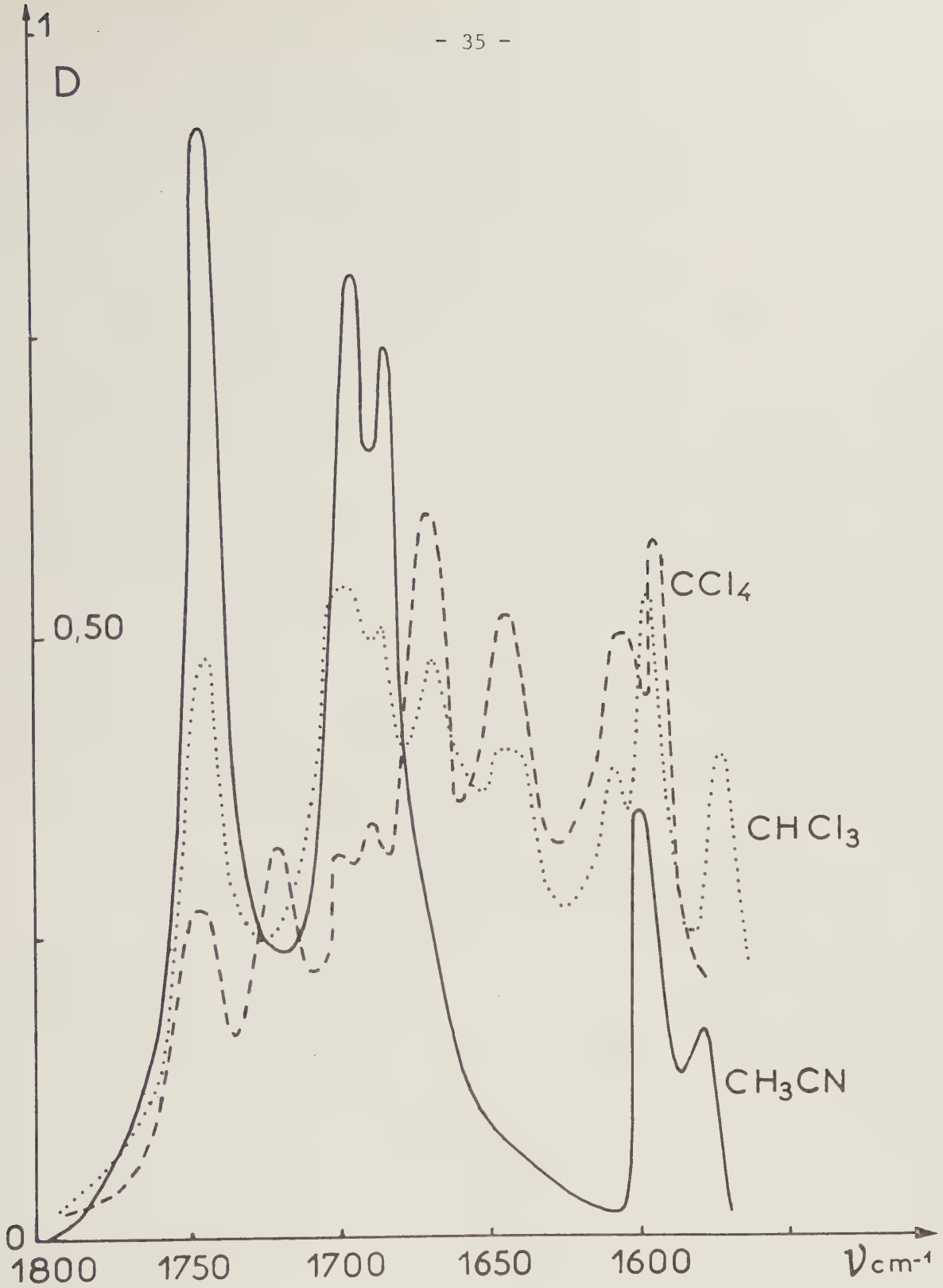


Figure 4 - Influence du solvant sur le spectre infrarouge du dibenzoylacétate d'éthyle 31a (c = 0,05 M ; e = 0,5 mm).

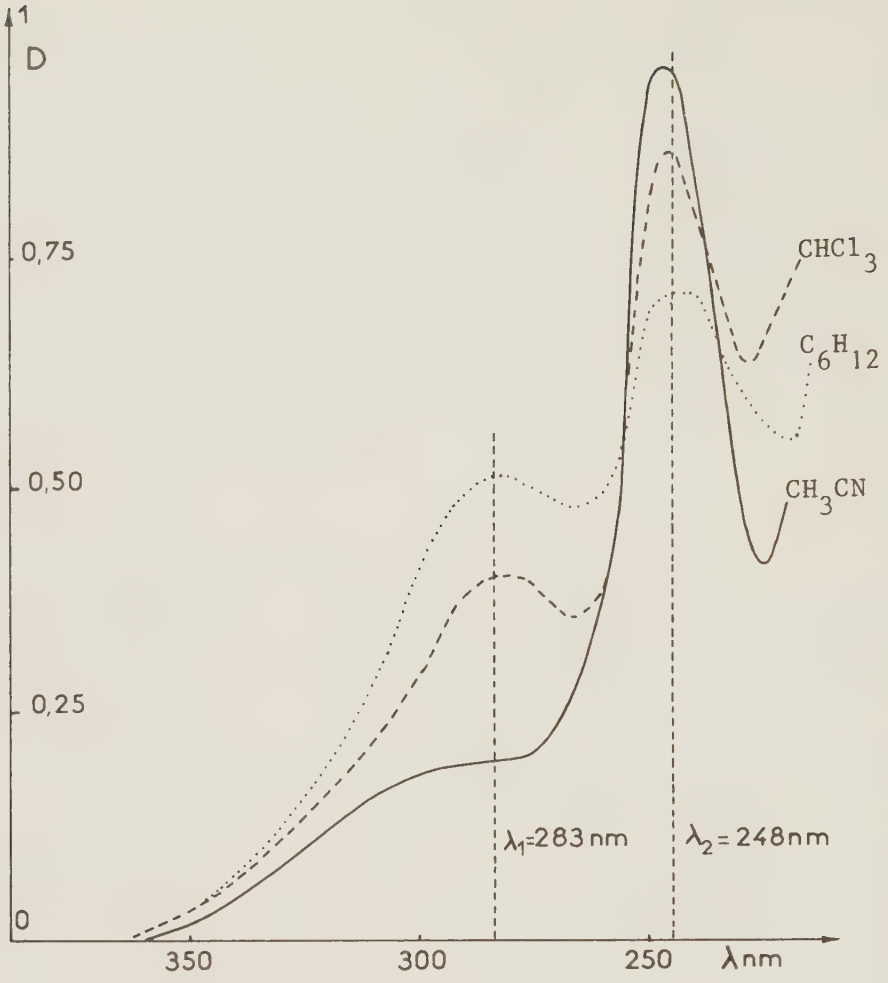


Figure 5 - Influence du solvant sur le spectre ultraviolet du dibenzoylacétate d'éthyle 31a.

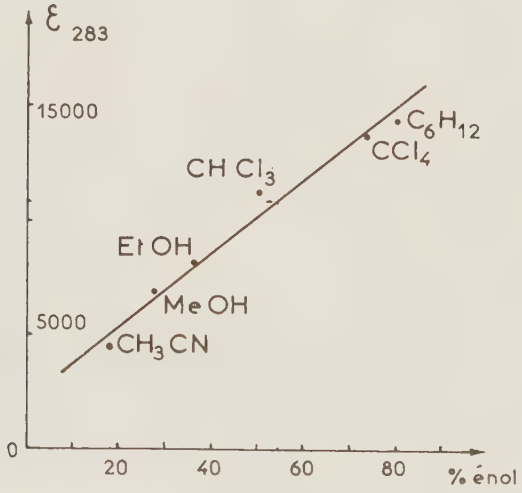


Figure 6 - Variations de ε_{283} avec le pourcentage d'énol calculé par le dosage au brome pour le dibenzoylacétate d'éthyle 31a.

Spectres ultraviolets (tableau X)

Les spectres de solutions équilibrées du β-dicétoester diphénylé 31a ont été tracés dans plusieurs solvants entre 200 et 400 nm. La polarité du milieu modifie peu la position des deux maximums d'absorption observés (λ_1 = 283 nm, λ_2 = 248 nm) mais change leur intensité relative (figure 5). Cette variation trouve son origine dans le déplacement de l'équilibre céto-énolique avec la constante diélectrique du solvant. Il est par exemple possible de relier de façon linéaire la variation du coefficient d'extinction moléculaire mesuré à 283 nm avec le pourcentage global des énols dosé par le brome (figure 6). L'éther d'énol 33, dérivé du dibenzoylacétate d'éthyle, ne présente cependant pas d'absorption vers 283 nm. Mais il s'agit là d'une remarque générale qui concerne les systèmes énoliques fortement chélatés, dont on sait que les éthers d'énol absorbent toujours à plus haute énergie dans l'ultraviolet (27).

Nous attribuons donc globalement aux énols E et Z l'absorption à grande longueur d'onde ($\lambda > 270$ nm), mais nous constatons qu'aucune distinction nette n'est possible entre leurs propres maximums d'absorption. Il est cependant raisonnable de supposer que l'énol de type E, plus conjugué par la présence de deux carbonyles aroylés absorbe à plus grande longueur d'onde que celui de type Z. Ce problème se reposera d'ailleurs par la suite (chapitre V).

b) Diaroylacétates d'éthyle symétriquement substitués 31b (X = - OMe), 31c (X= - Cl), 31d (X = NO_2)

L'étude de trois β-dicétoesters symétriques confirme les remarques effectuées pour le dibenzoylacétate d'éthyle : l'énolisation a lieu de deux façons différentes et nous mettons également en évidence une grande différence de stabilité entre les deux types d'énols (Z% > E%). Les interprétations sont justifiées de la même façon que précédemment et les résultats sont consignés dans le tableau XI. L'influence de la substitution en *para* sur les phényles se manifeste plutôt sur la proportion globale d'énols que sur les proportions relatives des énols entre eux. C'est ainsi que, même en solution longuement équilibrée dans le tétrachlorure de carbone, le dérivé diméthoxylé 31b se trouve après un mois d'équilibration uniquement sous forme dicétonique. Ce même composé en présence de pyridine ne s'énolise que très peu (15%) dans le chloroforme. Le dérivé dinitré 31d quant à lui est uniquement sous forme énolique dans ce même solvant.

TABLEAU XI

Caractéristiques spectrales et dosage des tautomères à l'équilibre pour trois diaroylacétates d'éthyle symétriques 31b(X=OMe), 31c(X=Cl) et 31d($X=NO_2$).

			31b X = OMe		31c X = Cl		31d $X = NO_2$
			$CDCl_3$	CCl_4	$CDCl_3$	CCl_4	$CDCl_3$
RMN δ(ppm)	OH	E	-	-	16,65	16,87	16,60
		Z	-	-	13,07	13,05	13,25
	C-H	C	6,02	5,62	6	5,75	-
	OMe	C	3,80	3,77			
		E	-	-			
		Z	-	-			
	%	E	-	-	6	15	20
		Z	-	-	27	70	80
		C	100	100	67	15	0
IR $\bar{\nu}(cm^{-1})$ CCl_4	CO ester (C)		1742		1750		1750
	CO ester (E)		-		1722		1722
	CO cétone (C)		1670-1690		1690-1700		1690-1700
	CO cétone (Z)		-		1672		1680
	C = C		-		1642		1653
UV λ(nm) hexane	λ_1		-		285		295
	λ_2		270		255		258

Il apparaît donc qu'un substituant donneur d'électrons (X = OMe) déstabilise les énols en faveur de la cétone, l'effet inverse se produisant avec le radical X = NO_2 électroattracteur. Cette influence de la substitution en *para* sur les phényles est comparable à celle déjà signalée pour des aroylacétones (4) et aroylacétates (28).

Le spectre ultraviolet présente quelques différences que nous utiliserons dans la deuxième partie du travail. C'est ainsi que l'augmentation de la conjugaison dans le β-dicétoester dérivé 31d déplace le maximum d'absorption des énols vers les grandes longueurs d'onde (λ_1 pour 31d = 295 nm contre 285 nm pour 31a).

3. *Diaroylacétates d'éthyle dissymétriquement substitués 34 : p-$XC_6H_4CO(p\text{-}YC_6H_4CO)CHCO_2Et$ (X≠Y) :*

L'introduction d'une dissymétrie dans la substitution en *para* sur les radicaux phényle du dibenzoylacétate d'éthyle augmente le nombre de tautomères : 34(C), 34(E), 34(E'), 34(Z) et 34(Z'). Mais les énols de type E forment un couple d'énols internes et, comme le montrent les spectres de RMN, il n'est pas possible de les doser séparément.

Spectres de résonance magnétique nucléaire

Les proportions relatives de tautomères en présence, 34(C), 34(E) + 34(E') , 34(Z) et 34(Z') ont été mesurées par RMN. Le dosage de la forme dicétonique 34(C) a été effectué par intégration du proton tertiaire correspondant (δ vers 5,8 ppm) et le dosage des énols résulte de l'intégration des signaux des hydroxyles énoliques apparaissant à champ faible (tableau XII). Des recoupements peuvent être effectués par intégration des triplet et quadruplet du groupement éthyle de l'ester ainsi que sur le méthyle substitué en *para* sur les phényles.

L'attribution des signaux énoliques aux différentes espèces existant en solution a déjà été en grande partie justifiée dans les paragraphes ci-dessus. Trois signaux hydroxyle énoliques apparaissent à champ faible. Nous les classons en deux groupes : vers 17 ppm pour les énols de type E (un seul signal) et vers 13 ppm pour ceux de type Z (deux signaux). L'introduction d'une dissymétrie dans les diaroylacétates d'éthyle ne ralentit pas (ou très peu) la vitesse d'échange du proton énolique entre les deux sites carbonyle

dans 34(E) et 34(E'). Au contraire, la vitesse d'interconversion entre 34(Z) et 34(Z') est assez lente pour permettre l'observation de deux signaux caractéristiques de chacun des tautomères externes.

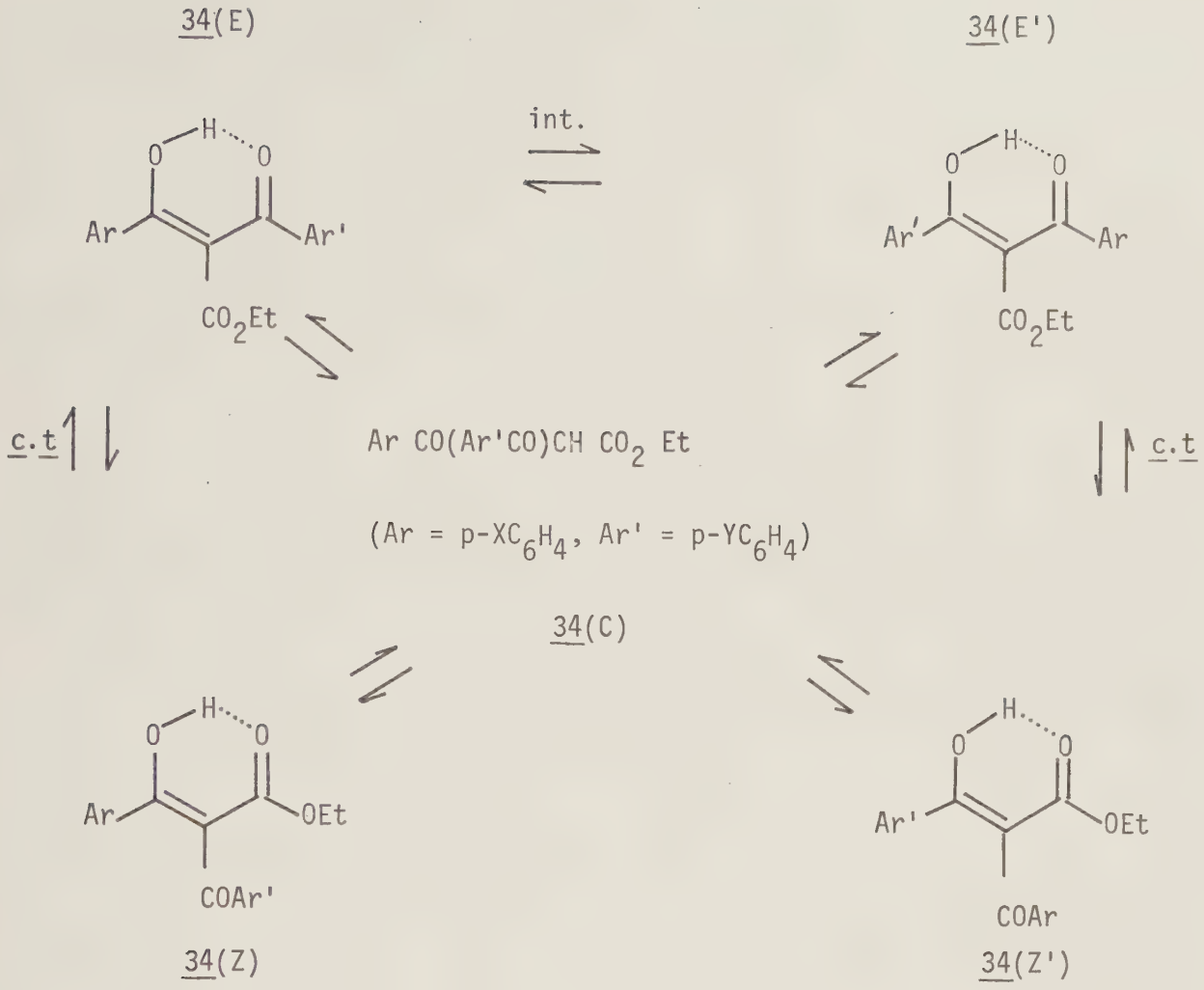
Il reste à définir la structure de type Z qui correspond à chacun des signaux hydroxyliques situés autour de 13 ppm. A cet effet, nous pouvons rappeler que, chez les énols chélatés *para*-substitués du type aroylacétone, la position de l'hydroxyle énolique remonte "anormalement" vers les champs forts lorsque le caractère attracteur d'électron du substituant augmente (tableau VII).

Il est donc normal, à partir de cette remarque, d'attribuer au signal hydroxylique à champ le plus fort la structure 34(Z') présentant un radical aroyle Ar' substitué par le radical Y le plus électroattracteur. On peut remarquer que cet énol 34(Z') est souvent nettement plus abondant que son homologue 34(Z), présentant un substituant X moins électroattracteur. Ce fait est à rapprocher de l'énolisation des aroylacétones ou aroylacétates substitués en *para* sur les phényles, chez lesquels le pourcentage d'énol croît avec l'électronégativité du substituant (4,28).

Les caractères électroniques des substituants ont donc une grande influence à la fois sur la position de l'hydroxyle et sur la stabilité des énols. C'est pourquoi on s'attend pour un couple d'énols Z à observer d'une part des écarts de déplacements chimiques, d'autant plus grands entre les hydroxyles énoliques que les électronégativités de X et Y seront différentes, et d'autre part des proportions de 34(Z) par rapport à 34(Z') variant avec ces mêmes différences d'électronégativités. C'est ainsi que, dans CCl_4 pour le composé 34c (X = Me, Y = NO_2), on note un écart $\Delta\delta(OH) = \delta$ 34c(Z) $- \delta$ 34c(Z') = 0,15 contre $\Delta\delta(OH)$ = 0,02 pour 34a (X = Me, Y = H). On remarque aussi que les rapports Z'/Z sont, pour ces composés, respectivement voisins de 2 et 1.

Une autre confirmation de ces interprétations vient de l'examen des signaux des groupements méthyle X *para*-substitués des composés 34a et 34c. Dans les deux cas apparaissent trois pics (dans CCl_4) :

- le premier à champ faible (à 2,37 ppm) provient de la forme cétonique C ;
- le second à 2,31 ppm est attribué à l'énol de type 34(Z') ;
- le troisième à 2,25 ppm provient de l'ensemble des formes, 34(E) + 34(E') et 34(Z) chez lesquels l'hydroxyle énolique est directement relié au cycle *para*-méthylé.



34	X	Y	(Y plus électroattracteur que X)
34a	Me	H	p-méthylbenzoyl-benzoylacétate d'éthyle
34b	H	Cl	p-chlorobenzoyl-benzoylacétate d'éthyle
34c	Me	NO_2	p-méthylbenzoyl-p-nitrobenzoylacétate d'éthyle
34d	Cl	NO_2	p-chlorobenzoyl-p-nitrobenzoylacétate d'éthyle
34e	H	NO_2	p-nitrobenzoyl-benzoylacétate d'éthyle

TABLEAU XII

Caractéristiques spectrales et dosages des tautomères en présence pour les diaroylacétates d'éthyle dissymétriques 34a à 34e (équilibration 2 à 3 semaines).
Légende des spectres IR : (intensité des bandes) TF : très forte ; F : forte ; M : moyenne ; f : faible ; tf : très faible.

X,Y 34		Me,H 34a		H,Cl 34b		Me,NO_2 34c		Cl,NO_2 34d		H,NO_2 34e	
		A	B	A	B	A	B	A	B	A	
	- OH										
	E	16,82	17,08	16,80	16,87	16,70	16,87	16,65	16,75	16,65	16
	Z	13,07	13,05	13,12	13,23	13,10	13,18	13,22	13,20	13,20	13
	Z'	13,06	13,03	13,10	13,13	13,02	13,03	13,07	13,10	13,05	13
	- C - H (C)	6,15	5,80	6,10	5,87	6,12	5,75	6,05	5,82	6,12	5
RMN	$p\text{-}CH_3$										
δ(ppm)	C	2,10	2,37			2,38	2,38				
	Z'	2,07	2,31			2,35	2,33				
A : $CDCl_3$	Z + E	1,97	2,25			2,25	2,25				
	E	3	12	5	20	8	12	16	18	18	25
B : CCl_4	% Z	6	18	11	25	14	27	24	22	35	21
	Z'	7	22	11	50	44	49	42	48	40	50
	C	84	48	73	5	36	12	18	12	7	3,
IR	CO ester (C)	1750 M		1750 M		1744 M		1749 M		1750 M	
$\bar{\nu}(cm^{-1})$	CO ester (E)	1722 M		1724 F		1723 TF		1723 TF		1722 TF	
CCl_4	CO cétone (C)	1690-1700 M		1690-1700 Ep		-		-		-	
	CO cétone (Z)	1670 M		1672 F		1668 F		1674 F		1675 F	
	C = C	1642 M		1643 F		1650 F		1652 F		1650 F	
UV hexane λ(nm)	λ_1	275		282		285		285		284	
	λ_2	245		252		255		254		255	

La constante d'équilibre cétone-énols est très sensible à la variation de l'effet électronique. Il apparaît en effet des modifications importantes par substitution en *para* de l'un ou des deux groupements phényle du dibenzoylacétate d'éthyle. Un groupement électroattracteur ($Y = NO_2$) augmente sensiblement la proportion d'énols à l'équilibre, alors qu'un groupement électrodonneur (X = Me) augmente la proportion de cétone par rapport au composé 31a non substitué : 48% de cétone pour le dérivé *para*-méthylé 34a contre 3,5% pour le dérivé *para*-nitré 34c dans les mêmes conditions. Nous pouvons également faire une nouvelle et intéressante remarque : aux énols les plus abondants (34(Z') > 34(Z) >34(E) + 34(E')) correspondent les signaux hydroxyliques à champs les plus forts. S'il est tentant d'attribuer la stabilisation des énols au renforcement de la chélation par la présence d'un substituant électroattracteur, nous nous apercevons alors que la corrélation entre déplacement chimique de l'hydroxyle énolique et "force " de chélation est tout à fait à l'opposé des observations habituelles. Inversement, si nous admettons que cette corrélation est valable, cela signifie alors que la chélation n'est pas dans cette série le facteur de stabilisation prépondérant. Nous tenterons dans la discussion de lever cette apparente contradiction.

Spectres infrarouge et ultraviolet (tableau XII)

Les caractéristiques spectrales dans l'infrarouge et l'ultraviolet sont en tous points analogues à celles des diaroylacétates d'éthyle précédemment exposées. Nous retrouvons, entre 1800 et 1600 cm^{-1}, les bandes caractéristiques des espèces citées dans l'étude de RMN : 1750 (carbonyle ester C), 1720 (carbonyle ester E), 1690-1700 (carbonyle arylé C), 1670 (carbonyle arylé E et Z) et 1645 (double liaison C=C des énols) et une large bande entre 1650 et 1600 cm^{-1} provenant des carbonyles fortement chélatés. Dans la région de l'ultraviolet comprise entre 200 et 400 nm, deux types d'absorption sont observés : l'un correspond plus spécialement aux énols ($\lambda_{max} \sim 280$ nm), et l'autre à plus grande énergie ($\lambda_{max} \sim 250$ nm) est attribué à l'ensemble des tautomères cétonique et énoliques.

DISCUSSION

La comparaison entre les β-dicétoesters étudiés et la mise en évidence de l'importance relative des différents facteurs (polarité du milieu, effets de substituants) influant sur la thermodynamique de leurs tautoméries doivent être effectuées en examinant d'une part l'équilibre entre la cétone et l'ensemble des énols pour différentes molécules et d'autre part, pour une même molécule, l'interconversion entre les énols en présence.

1. *Equilibre cétone-énols*

Polarité du milieu

C'est pour les deux β-dicétoesters benzoylacétylé 30 et dibenzoylé 31a que nous avons examiné plus spécialement l'influence de la constante diélectrique du solvant sur la proportion de cétone par rapport à l'ensemble des énols. Dans le cas du dibenzoylacétate d'éthyle 31a, elle s'exerce de façon particulièrement nette : ce diaroylacétate, sous forme dicétonique à l'état pur, s'énolise à 75% dans le tétrachlorure de carbone et à 6% dans le diméthylsulfoxyde. Les résultats obtenus pour l'ensemble des composés montrent d'ailleurs que, d'une façon générale, les solvants de faible polarité stabilisent les énols. Les liaisons hydrogène intramoléculaires étant facilitées en milieu inerte, il semblerait donc que cette chélation soit l'une des causes principales de stabilisation des énols par rapport à la cétone.

Comme nous l'avons rappelé (tableau II) pour des composés β-dicarbonylés, la constante diélectrique du milieu constitue donc un paramètre important de stabilisation des tautomères cétonique et énoliques chez les β-dicétoesters (excepté le cas du diacétylacétate 29 où cet effet est très faible). Cela s'explique aisément par la présence de trois groupements carbonylés sensibles aux interactions dipolaires et susceptibles de former des liaisons hydrogène avec le solvant, lorsque celui-ci est protique.

Effets de substituants

La nature des radicaux R et R' est le deuxième facteur déterminant la stabilité relative de la forme dicétonique et des énols chez les diacylacétates d'éthyle $RCO(R'CO)CHCO_2Et$. Nous considérerons ce cas sous deux aspects principaux :

- remplacement d'un radical méthyle par un radical phényle et comparaison avec les composés β-dicarbonylés ;
- substitution en *para* chez les diaroylacétates.

. Alors que pour des β-dicétones et des β-cétoesters le remplacement d'un radical méthyle par un radical aromatique stabilise par effet de résonance la forme énolique (tableau I), nous constatons que le dibenzoylacétate d'éthyle 31a est beaucoup moins énolisable que ses homologues diméthylé 29 et benzoylméthylé 30. La déstabilisation des énols de cette série par rapport à la cétone tient probablement à l'augmentation dans les structures chélatées de la gêne stérique due au radical phényle.

L'encombrement stérique, dû au remplacement d'un hydrogène par un groupement éthoxycarbonyle, explique la faible énolisation du composé diphénylé 31a comparée à celle du dibenzoylméthane (100% quel que soit le milieu). Ce radical ester intervient d'une autre manière chez le diacétylacétate d'éthyle 29. En effet, à l'état pur ce β-dicétoester diméthylé est nettement plus énolisé que l'acétylacétone (100% contre 22%). On explique ceci par la présence de la fonction ester, qui stabilise par effet électroattracteur la structure chélatée 29(E), et aussi par la présence de groupements méthyle moins volumineux que les radicaux phényle comme c'est le cas chez les diaroylacétates.

L'encombrement stérique chez les diaroylacétates d'éthyle est donc un facteur déterminant dans la stabilisation de la cétone par rapport à l'ensemble des formes énoliques, où la présence de groupements volumineux diminue la planéité des structures chélatées.

. Nous avons vu également, pour une série de diaroylacétates d'éthyle (31 et 34), l'influence de la substitution en *para* sur les phényles par radicaux de natures électroniques différentes. Comme nous l'avons déjà fait remarquer, les séquences observées ici sont les mêmes que celles décrites pour des aroylacétones (4) ou des aroylacétates (28). Un groupement X donneur d'électrons stabilise la dicétone, tandis qu'un groupement électroattracteur Y facilite la formation des énols. C'est ainsi que des radicaux X = OMe ou Me (31b ou 34a) déplacent l'équilibre vers la cétone et des radicaux tels que Y = NO_2 énolisent à 100% le di-(p-nitrobenzoyl)-acétate d'éthyle 31d.

Cette influence de la substitution en *para* sur les radicaux phényle doit s'expliquer en relation avec la force de la chélation dans les énols. Mais ce problème est délicat et nous l'aborderons plus loin.

2. *Equilibre énols-énols*

Polarité du milieu

En changeant la polarité du milieu nous constatons, chez un même composé, de faibles variations dans les proportions relatives des tautomères énoliques. Entre énols de type E et Z, le rapport $\frac{E}{Z}$ est, dans la plupart des solvants, voisin de quatre pour le dibenzoylacétate 31a et voisin de un pour le benzoylacétate 30. Ces mêmes remarques sont valables pour les diaroylacétates symétriquement ou dissymétriquement substitués (dans $CDCl_3$ et CCl_4, tableaux XI et XII) chez lesquels quel que soit le milieu, nous constatons toujours une nette prépondérance des énols de type Z.

Effets de substituants

Diacylacétates d'éthyle

- Le remplacement d'un radical méthyle par un radical phényle modifie la proportion relative d'énols de type Z par rapport à ceux de type E, chez les β-dicétoesters $RCO(R'CO)CHCO_2Et$; ainsi dans $CDCl_3$:

R	R'	N°	E%	Z%	C%
CH_3	CH_3	29	96	2	2
CH_3	C_6H_5	30	54	30	16
C_6H_5	C_6H_5	31a	11	41	48

Cet effet de substituant était déjà à l'origine de la déstabilisation des énols par rapport à la cétone. Il explique également la déstabilisation des énols de type E par rapport à ceux de type Z où la gêne stérique est plus faible. Mais nous pensons qu'un deuxième aspect intervient aussi à ce niveau : lorsque la gêne stérique diminue la planéité des structures

énoliques et donc leur stabilisation par effet de résonance, il est possible que les différences de pouvoir accepteur de proton des carbonyles cétoniques et ester soient à l'origine de l'orientation de la chélation vers l'un ou l'autre site carbonylé. Ceci conduit alors, pour les trois β-dicétoesters 29,30 et 31a, à la séquence de pouvoir accepteur décroissant $COCH_3$ > CO_2Et > COC_6F_5. Cette séquence est d'ailleurs la même que celle observée par GRAMSTAD pour des associations intermoléculaires phénol-composés carbonylés (29). Bien que les différentes liaisons hydrogène invoquées dans cette comparaison ne soient pas de même nature, nous pensons qu'il s'agit là d'une analogie confirmant l'interprétation que nous donnons.

Diaroylacétates d'éthyle

Nous avons envisagé également l'étude des effets de la substitution en *para* sur un ou sur deux radicaux phényle chez les diaroylacétates d'éthyle. Il se manifeste en RMN un phénomène intéressant et général dans la série étudiée : pour un même composé, aux énols les plus abondants correspondent des signaux hydroxyle énoliques à champ fort (type E, minoritaire : δ(OH) vers 17 ppm et type Z, majoritaire : δ(OH) vers 13 ppm). On a vu au paragraphe III du chapitre I comment pouvait se faire une corrélation entre déplacement chimique en RMN et stabilité des énols, et donc probablement "force de chélation". Pour des associations intermoléculaires carbonyle-hydroxyle, on a aussi réalisé des corrélations entre déplacement chimique en RMN et "force" de liaison hydrogène (25). A quelques exceptions près, on admet que le déplacement de l'hydroxyle énolique vers les champs faibles indique un renforcement de l'association hydroxyle-carbonyle.

Mais, dans le cas présent, pour des différences de déplacement chimique de l'ordre de 4 ppm, la séquence habituelle est inversée et on trouve trois à cinq fois plus de tautomères de type Z que de type E,

Pour les composés dissymétriquement substitués nous mettons en évidence deux énols de type Z. A partir des résultats décrits au paragraphe III du chapitre II, nous constatons d'une part, que l'énol prépondérant présente un hydroxyle à champ fort et d'autre part, qu'un accroissement de différences d'électronégativités entre les substituants X et Y chez les énols de type Z, a pour conséquence de :

- 1. augmenter l'écart de déplacement chimique entre les hydroxyles énoliques ;
- 2. accroître les différences de stabilités entre ces énols.

Chélation dans les énols des diaroylacétates d'éthyle

Après avoir constaté un désaccord apparent entre déplacement chimique de l'hydroxyle énolique en RMN et stabilité des énols, il est normal de tenter de mieux définir la nature même de la liaison hydrogène chez chaque type d'énol.

Pour les énols de type E l'hydrogène énolique s'échange rapidement entre les deux sites carbonyle et la délocalisation électronique explique en RMN la forte valeur de déplacement chimique de ce proton, comme cela est observé dans de nombreux systèmes chélatés. La gêne stérique entre les radicaux phényle dans les structures E et le meilleur pouvoir accepteur de proton du carbonyle ester favorisent les énols de type Z où la délocalisation est faible mais où la nature électrostatique de la chélation est plus accentuée. C'est pourquoi résonnent vers 13 ppm les protons hydroxyliques de type Z alors que ceux de type E résonnent vers 17 ppm. Tout essai de corrélation entre stabilité des énols et déplacement chimique de l'hydroxyle énolique en RMN est rendu difficile par la présence de deux types de liaisons hydrogène et par le fait que la chélation n'est pas le seul paramètre déterminant la stabilité des énols. Les analogies signalées dans la littérature sont correctes dans la plupart des cas mais à condition de se limiter à la comparaison entre sites carbonylés du même type. Nous venons de voir, grâce à cette série de diaroylacétates, qu'il est difficile de prendre la position de l'hydroxyle énolique en RMN comme une indication de la "force" de liaison hydrogène intramoléculaire et, à plus forte raison, d'essayer de relier la stabilité relative des énols d'une même espèce tricarbonylée au déplacement chimique de ce même proton énolique.

CONCLUSION

Avec les β-dicétoesters choisis dans cette étude, nous avons complété les connaissances acquises sur l'énolisation des composés tricarbonylés. Il s'avère, qu'en plus de l'influence de la nature du solvant, deux paramètres déterminent la position de l'équilibre cétone-énols: la gêne stérique et l'effet électronique. La présence de groupements phényle volumineux déstabilise l'énol par rapport à la cétone mais la substitution en *para* sur les noyaux aromatiques par des groupements électroattracteurs, augmente le taux global d'énol.

La présence d'un groupement carbéthoxyle est à l'origine de l'existence de deux types distincts de chélation chez les diaroylacétates d'éthyle. Lorsqu'ils sont dissymétriques, on observe trois tautomères externes dont les plus abondants présentent en RMN leurs signaux hydroxyle à champ fort. Nous avons montré que l'effet stérique et la différence de pouvoir accepteur de protons entre les carbonyles ester et cétonique sont à l'origine d'une grande différence de stabilité entre les énols et expliquent les déplacements chimiques observés pour les protons énoliques au-delà de 10 ppm en RMN.

PARTIE EXPERIMENTALE

1. Appareils utilisés

. La pureté des échantillons a été vérifiée par chromatographie sur plaques et par chromatographie en phase gazeuse, à l'aide d'un appareil VARIAN-AEROGRAPH, modèle 1200 avec détecteur à ionisation de flamme.

. Les liquides obtenus (composés 29 et 30) ont été purifiés par au moins deux distillations successives, l'une à l'aide d'une distillation classique sous pression réduite et toujours une deuxième à l'aide d'une micro-colonne à bande tournante NORMAG de 1m.

. Les points de fusion instantanée sont pris à l'aide d'un banc de KÖFLER.

. Les spectres dans l'ultraviolet ont été enregistrés sur un spectrophotomètre LERES-SPILA à double faisceau (les longueurs d'onde sont exprimées en nanomètres ; les coefficients ε(en $M^{-1}.cm^{-1}$) sont calculés à partir de la loi de Beer $D = \varepsilon.c.l.$, avec une précision de l'ordre de 5%).

. Les spectres en solution dans l'infrarouge ont été obtenus sur le spectromètre PERKIN-ELMER 225 du Département de Chimie de l'Université de Bretagne Occidentale avec la collaboration technique de Melle E. GENTRIC. Les fréquences sont exprimées en cm^{-1} avec une précision souvent meilleure que 1 cm^{-1}. Un dessécheur d'air est adapté à cet appareil. On a obtenu les courbes "densité optique en fonction du nombre d'ondes" en prenant le logarithme du rapport $\frac{T_o}{T}$ aux différentes longueurs d'onde, T_o et T étant les intensités apparentes transmises respectivement par le solvant pur et par la solution.

Les spectres infrarouges à l'état solide (KBr 1%) ont été réalisés sur appareil BECKMAN IR8 de ce même Département de Chimie.

. Deux appareils ont été utilisés pour l'enregistrement des spectres de RMN :

a) un spectromètre VARIAN A 60 du Laboratoire de Chimie Organique de l'Ecole de Physique et Chimie de Paris, en collaboration avec Mme N. PLATZER (composés 29, 30 et 31a);

b) un appareil JEOL C 60 HL du Département de Chimie de l'Université de Bretagne Occidentale (diaroylacétates d'éthyle 31 et 34). Les déplacements chimiques δ sont donnés en ppm par rapport au TMS en référence interne.

2. Solvants - Solutions -

Tous les solvants choisis sont de qualité spectroscopique et exempts d'éventuelles impuretés pouvant modifier le déplacement de l'équilibre (traces d'eau en particulier). C'est pourquoi les alcools éthylique et méthylique sont distillés sur sodium et les autres solvants (CH_3CN, CCl_4, $(C_2H_5)_2O$) sont séchés sur tamis moléculaire ou conservés sur sulfate de magnésium. Le chloroforme utilisé en infrarouge est traité spécialement pour éliminer les traces de stabilisateur (30). Le deutériochloroforme utilisé en RMN est séché sur bicarbonate de sodium.

L'ensemble des spectres obtenus concernent des solutions équilibrées au moins quatre jours, dans le noir, à température ambiante (certains diaroylacétates d'éthyle n'atteignent l'état d'équilibre qu'au bout de quatre semaines).

3. Dosages par le brome

Le principe de la méthode est celui du dosage indirect de MEYER modifié par PARK et ses collaborateurs (31).

A 20 cm^3 d'une solution de β-dicétoester environ 0,01 M qu'on a laissé s'équilibrer à l'obscurité, à température constante de 25°C pendant une semaine, on ajoute pendant cinq secondes, 15 cm^3 d'une solution méthanolique de brome à 5%, fraîchement préparée. Aussitôt sont ajoutés 10 cm^3 d'une solution de phénol à 10% dans l'alcool méthylique. 10 cm^3 d'une solution aqueuse d'iodure de potassium sont ensuite versés et l'ensemble est laissé à l'obscurité pendant une heure. L'iode libéré est alors dosé par le thiosulfate de sodium 0,1 N. Pendant toute la durée du dosage une bonne agitation magnétique est maintenue et un essai témoin est fait pour chaque solvant, pour compenser en particulier la légère oxydation de l'iodure de potassium par l'oxygène de l'air. Nous avons effectué au moins deux dosages pour chaque solvant. D'autres solvants ont dû être écartés : éther éthylique, diméthylsulfoxyde, benzène, nitrobenzène, à cause de la réactivité trop importante du brome sur ceux-ci. La précision obtenue est en général de l'ordre de 1% pour le calcul des pourcentages d'énol.

4. Synthèses des diacylacétates d'éthyle

Nous avons utilisé deux méthodes selon la nature des produits à synthétiser. La première méthode (A) est dérivée de celle de P.E. WRIGHT et W.E. Mc EVEN qui décrivent la benzoylation du benzoylacétate d'éthyle dans la diméthylaniline (32). La seconde méthode (B) utilise la condensation d'un halogénure d'alcoyle sur le sel de sodium d'un β-cétoester (33). La synthèse de la plupart de ces β-dicétoesters avait été décrite (34).

Méthode A

$$p\text{-}XC_6H_4COCH_2CO_2Et + p\text{-}YC_6H_4COCl \xrightarrow{\text{Diméthylaniline}} p\text{-}XC_6H_4CO(p\text{-}YC_6H_4CO)CHCO_2Et$$

Produits synthétisés : $p\text{-}X\text{-}C_6H_4CO(p\text{-}Y\text{-}C_6H_4CO)CHCO_2Et$ avec X = Y = H (31a) ; X = Me, Y = H (34a) ; X = H, Y = Cl (34b) ; X = Y = OMe (31b) ; X = Y = Cl (31c).

A un mélange de $1,5 \times 10^{-2}$ mole d'aroylacétate d'éthyle et de 3×10^{-2} mole de diméthylaniline on ajoute sous agitation $1,5 \times 10^{-2}$ mole de chlorure d'aroyle. La solution se colore fortement mais reste limpide. Le mélange est laissé à température ambiante pendant 24h avec agitation occasionnelle. On ajoute de l'éther à cette solution. Après lavage avec de l'acide chlorhydrique à 10%, on extrait la phase éthérée avec de la soude glacée à 10%. La solution aqueuse basique ainsi obtenue (jaune) est séparée de la phase organique puis rendue acide par HCl concentrée. Il se forme alors un abondant précipité de diaroylacétate d'éthyle qu'on recristallise dans l'éthanol à 95° (ou absolu) jusqu'à point de fusion constant.

Remarque - Cette méthode n'a pu être utilisée avec des composés présentant un groupement nitro (X ou Y).

Méthode B

$$R\,CO\,\underset{\underset{Na}{|}}{CH}\,CO_2\,Et + R'CO\,Cl \longrightarrow RCO(R'CO)CH\,CO_2Et$$

R = CH_3 ou $pX\text{-}C_6H_4$ (X = H ou NO_2) ; R' = CH_3 ou $pX\text{-}C_6H_4$ (X = H, NO_2, Cl ou Me).

Produits synthétisés : $(CH_3CO)_2CHCO_2Et$ (29) ; $CH_3CO(C_6H_5CO)CHCO_2Et$ (30) ; $p\text{-}XC_6H_4CO(p\text{-}YC_6H_4CO)CHCO_2Et$ avec X = Y = NO_2 (31d) ; X = Me, Y = NO_2 (34c) ; X = Cl, Y = NO_2 (34d) ; X = H, Y = NO_2 (34e).

Cette méthode est dérivée de la préparation du benzoylacétylacétate d'éthyle et généralisable à la synthèse de diacylacétates d'éthyle. Le mode opératoire général est le suivant :

A une suspension de 1,5 x 10^{-2} mole de sel de sodium d'acylacétate d'éthyle dans 250 ml d'éther (ou de benzène) anhydre, on ajoute 2 x 10^{-2} mole de chlorure d'acyle sous agitation. Le mélange est porté huit heures à reflux et après refroidissement la solution est filtrée, lavée par une solution aqueuse de bicarbonate de sodium et par de l'eau. La solution organique est séchée sur sulfate de magnésium et le solvant est évaporé. L'ester dicétonique se présente sous forme d'huile qui, dans le cas des diaroylacétates d'éthyle, cristallise lentement. Les recristallisations sont faites dans l'éthanol à 95° (ou absolu).

5. Synthèses des éthers d'énol

Nous avons utilisé la méthode de R. CHONG et P.S. CLEZY qui réalisaient la O-méthylation de composés dicarbonylés par le sulfate diméthylique (35).

a) Ether d'énol du dibenzoylacétate d'éthyle 31a : 33

Dans 100 cm^3 d'acétone, à un gramme de composé 31a, nous ajoutons 0,32 cm^3 de sulfate diméthylique (0,426g). L'ensemble est porté à reflux en présence de carbonate de potassium anhydre (2g environ) pendant 24 heures. Les produits minéraux sont filtrés et le filtrat et les lavages à l'acétone sont concentrés sous pression réduite pour donner un composé solide (F=75°C). Nous obtenons après recristallisation dans l'éthanol à 50% un solide blanc (F=80°C), qui est un mélange des isomères cis et trans de l'α-benzoyl β-méthoxycinnamate d'éthyle 33 : $(\Phi(MeO)C{=}C(CO\Phi)CO_2Et)$, comme l'indique le spectre de RMN. Nous n'en avons pas effectué la séparation.

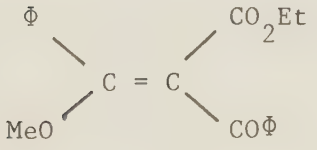
. U.V. : λ_{max} = 253 nm dans MeOH (ε = 23000). Epaulement vers 275 nm.

. I.R. : (bandes principales en cm^{-1})

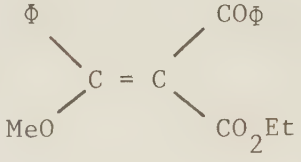
KBr 1% : 1718 (C=O ester) ; 1666 (C=O benzoyle) ; 1624 (C=C) ; 1250 (C-O acétate) ; 1099 (C-O éther) ; 781 et 700 (C-H benzéniques).

- CCl_4 ; 1726 (C=O ester) ; 1680 (C=O benzoyle) ; 1624 (C=C).

. RMN : Nous obtenons deux séries de signaux correspondant à un mélange 1/4, 3/4 des deux isomères cis et trans 33a et 33b :



33a



33b

Il est difficile d'attribuer les signaux à l'un ou l'autre des isomères. Cependant, sachant que la chélation se fait préférentiellement vers le carbonyle ester, nous pouvons envisager, à titre d'hypothèse que le dérivé méthylé prépondérant serait celui qui a la même configuration, c'est-à-dire 33b, en supposant qu'il n'y ait pas eu équilibration des éthers. Compte tenu de cette hypothèse, le spectre obtenu s'interprète comme suit (δ en ppm dans $CDCl_3$) :

	$-CH_2-\underline{CH}_3$ (triplet)	$-O-CH_3$ (singulet)	$-\underline{CH}_2-CH_3$ (quadruplet)	$-C_6H_5$ (massif)
33a	1,09	3,73	4,22	entre 7,3 et 8,2
33b	0,88	3,38	3,96	

Analyse : $C_{19}H_{18}O_4$

Calc.% :	C : 73,53	H : 5,85	O : 20,62
Tr.% :	73,44	5,98	20,62

b) Ether d'énol du benzoylacétylacétate d'éthyle 30 : 35

Dans 100 cm^3 d'acétone, à 2g de composé 30 nous ajoutons 0,8 cm^3 de sulfate diméthylique (1,06g). L'ensemble est porté à reflux en présence de carbonate de potassium anhydre (3g environ) pendant 24 heures. Les produits minéraux sont filtrés. Le filtrat et les lavages à l'acétone sont

concentrés sous pression réduite pour donner un liquide dense, auquel nous ajoutons 20 cm^3 d'éther isopropylique. Nous laissons cette solution éthérée une semaine à 0°C. Après une lente cristallisation, nous obtenons un composé solide 35 (F = 71°C) que nous identifions en particulier par RMN comme étant un mélange d'α-benzoyl, β-méthoxycrotonate d'éthyle ($CH_3(MeO)C=C(\Phi CO)CO_2Et$) et d'α-acétyl β-méthoxycinnamate d'éthyle ($\Phi(MeO)C=C(CH_3CO)CO_2Et$). Les déplacements chimiques des différents protons ne permettent pas une attribution précise entre ces deux composés, dont l'un est présent à 90%.

. U.V. : λ_{max} = 242 nm dans MeOH(ε = 15000)

. I.R. : bandes principales en cm^{-1}

- KBr 1% : 1706 (C=O ester) ; 1675 (C=O cétonique) ; 1623 (C=C) ; 1250 (C-O acétate) ; 1100 (C-O éther) ; 775 et 710 (C-H benzéniques).
- CCl_4 : 1712 (C-O ester) ; 1680 (C=O cétonique) ; 1624 (C=C).

. RMN : (δ en ppm dans $CDCl_3$)

5 H benzéniques : 2H (ortho) à 7,9 et 3H (méta et para) à 7,5 ; 2H ($C\underline{H}_2-CH_3$) en deux quadruplets : à 4,05 (90%) et à 4,01 (10%) ; 3H($-O-C\underline{H}_3$) en deux singulets : à 3,88 (10%) et à 3,63 (90%) ; 3H ($CH_3-C=$ et $CH_3-C=O$) en deux singulets à 2,18 (10%) et à 2,57 (90%) ; 3H ($-CH_2-C\underline{H}_3$)en deux triplets confondus à 1,04.

6. Dérivé bromé du dibenzoylacétate d'éthyle 31a : 32

Par addition d'un excès de brome à une solution méthanolique de dibenzoylacétate d'éthyle et après évaporation du solvant, nous isolons un solide blanc qui est recristallisé dans le méthanol absolu (F = 113-115°C). Il s'agit du dibenzoylbromacétate d'éthyle $(\Phi CO)_2CBrCO_2Et$ 32 (36).

. U.V. : λ_{max} = 225 nm dans MeOH (ε = 25600)

. I.R. (principales bandes en cm^{-1}) :
KBr 1% : 1754 (C=O ester) ; 1678 (C=O benzoyle) ; 1250 (C-O ester) ; 746 et 690 (C-H benzéniques).

. RMN : (δ en ppm dans $CDCl_3$) : 10H benzéniques : 4H(ortho) à 8,1 et 6H (méta et para) à 7,64 ; 2H (quadruplet $-C\underline{H}_2-CH_3$) à 4,44 ; 3H (triplet $CH_2-C\underline{H}_3$) à 1,22.

CHAPITRE III

ETUDE CINETIQUE DU MECANISME DE L'ENOLISATION DU DIBENZOYLACETATE D'ETHYLE EN SOLVANT NON AQUEUX.

INTRODUCTION - HYPOTHESES DE MECANISMES -

La plupart des mesures de cinétiques d'énolisation de composés carbonylés ont été effectuées en milieu polaire (aqueux en particulier) et en présence de catalyseurs acides ou basiques. Les études en milieu peu polaire sont rares, et nous avons cité dans le chapitre d'introduction le cas de l'isomérisation de l'anthrone en anthranol en catalyse basique dans des solvants organiques de faible polarité (14). Dans cette étude, les solvants utilisés sont de caractère aprotique et la cinétique d'énolisation est du premier ordre par rapport à la cétone. C'est ce qui a amené les auteurs à se demander comment avait lieu le transfert du proton. BABA et TAKEMURA ont montré que l'énolisation ne pouvait se faire que par un mécanisme intramoléculaire de transfert d'hydrogène, où la base intervenait comme porteur et stabilisateur du proton.

Pour contribuer à la connaissance de ces mécanismes, nous avons jugé intéressant d'examiner la cinétique d'énolisation du dibenzoylacétate d'éthyle en milieu organique de faible polarité et aprotique. En effet, ce diaroylacétate d'éthyle se présente à l'état solide uniquement sous forme dicétonique (fait remarquable si on le compare à des β-dicétones homologues comme le dibenzoylméthane, énolisé à 100% à l'état solide pur). Nous avons constaté par ailleurs que ce β-dicétoester diphénylé s'énolisait dans le cyclohexane ou le tétrachlorure de carbone, sans qu'il fût nécessaire d'ajouter de catalyseur basique ou acide. Sous réserve de la certitude de la pureté du milieu d'étude et de l'absence de traces de base ou d'acide, se posait donc le problème du déroulement de la rupture de la liaison carbone-

hydrogène et du transfert de proton sur le carbonyle énolisable. Dans les conditions expérimentales décrites plus loin, nous avons entrepris par plusieurs méthodes, dans différents solvants, les mesures des constantes de vitesse et des grandeurs thermodynamiques d'activation accompagnant le passage de la forme dicétonique C vers les deux énols E et Z dont nous avons déjà décrit la structure (chapitre II). Une participation du solvant apolaire (très soigneusement purifié et considéré généralement comme inerte) ne peut être totalement exclue. C'est pourquoi les mécanismes que nous avons proposés ici ne doivent être considérés que comme des hypothèses compatibles avec les résultats obtenus.

La lente énolisation en milieu organique apolaire aprotique est générale chez les diaroylacétates d'éthyle, mais la durée de l'équilibration varie de quatre jours à plusieurs semaines selon le composé et le solvant. D'autre part, l'addition d'une trace de tributylamine ou de pyridine au milieu rend l'énolisation beaucoup plus rapide mais ne modifie que de façon négligeable les proportions des tautomères en présence.

En milieu apolaire aprotique, étant donné, comme nous le verrons plus loin, que la vitesse d'énolisation est du premier ordre par rapport à la cétone, le transfert de proton ne peut se faire que selon un mécanisme intramoléculaire. La présence d'une base faciliterait alors le transfert d'hydrogène dans ce cas. Dans l'hypothèse d'une énolisation non catalysée nous pensons que deux types de transferts intramoléculaires d'hydrogène peuvent être invoqués : mécanisme à quatre centres ou migration sigmatropique [1,3] d'hydrogène.

1. *Première hypothèse* : *mécanisme à quatre centres*

A condition que ni le solvant ni un catalyseur n'interviennent dans la réaction, il est possible que l'énolisation du dibenzoylacétate d'éthyle ait lieu selon les deux étapes suivantes :

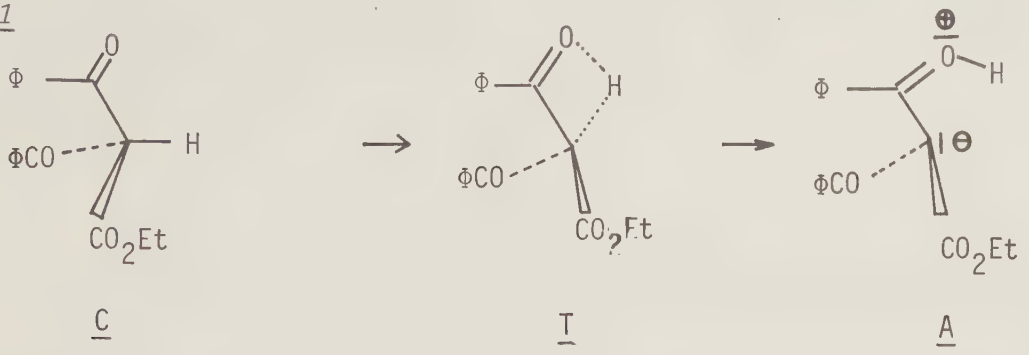
a) étape 1 :

L'arrachement du proton au carbone se fait grâce à la proximité de l'oxygène de l'un des deux groupements benzoyle voisins et un état de transition à quatre centres conduit à un premier intermédiaire A de type bipolaire.

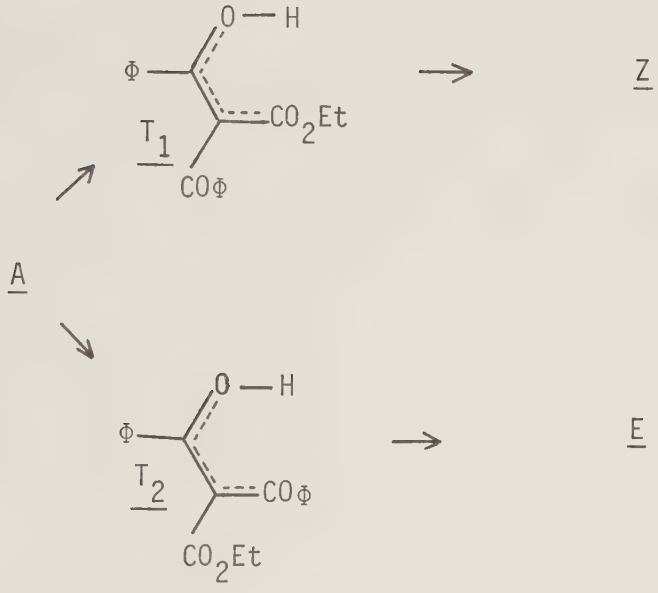
b) étape 2 :

Après rotation de la liaison carbone-carbone dans A et après passage du carbone à l'état d'hybridation sp^2, on aboutit à l'un ou l'autre énol (E ou Z).

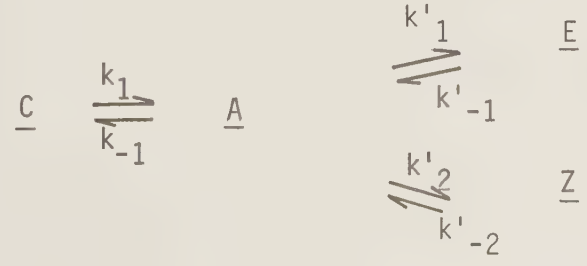
étape 1



étape 2



Mais pour savoir si un tel schéma coïncide avec les résultats expérimentaux, il est nécessaire de le simplifier à l'aide de quelques hypothèses. Les deux étapes décrites ci-dessus peuvent s'écrire de la façon suivante :



Il n'est pas exclu que les deux énols ne puissent pas s'équilibrer entre eux directement. Ce problème sera effectivement abordé dans la deuxième partie du mémoire. Comme les concentrations individuelles de E et Z ne peuvent être atteintes avec précision en fonction du temps, nous considérerons uniquement l'énolisation de façon globale, c'est-à-dire la somme E+Z=B. En substituant pour cette raison les constantes de vitesse directe k''_1 à k'_1 et k'_2 et inverse k''_{-1} à k'_{-1} et k'_{-2}, le schéma global se ramène alors à :

$$C \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A \underset{k''_{-1}}{\overset{k''_1}{\rightleftharpoons}} B$$

Il est d'autre part probable que, dans le passage de la cétone à l'énol, c'est l'étape d'arrachement du proton qui est la plus lente (donc $k_1 \ll k''_1$). Et enfin, pour la réaction inverse, on peut supposer k''_{-1} très inférieure à k_{-1}, étant donné que l'étape de formation du carbanion doit être beaucoup plus lente. Nous sommes donc réduits à vérifier le schéma classique de l'équilibre céto-énolique (deux réactions inverses du premier ordre) :

$$C \underset{k''_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$$

	C	B	
t = 0	a	0	$K_e = \frac{k_1}{k''_{-1}} = \frac{[B]_e}{[C]_e}$
t	a-x	x	
équilibre	$a-x_e$	x_e	

En appelant x la concentration en énols B au temps t, et x_e la valeur de x à l'équilibre, la vitesse de la réaction au temps t s'écrit si a est la concentration initiale en cétone C :

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k''_{-1}\, x = k_1\, a - x(k_1 + k''_{-1})$$

or comme $x_e = \frac{k_1 a}{k_1 + k''_{-1}}$ car $\left(\frac{dx}{dt}\right)_e = 0$

on obtient :

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k''_{-1})\ (x_e - x)$$

Ceci aboutit à l'équation intégrée suivante, où x peut être remplacé par le pourcentage d'énol, ou encore par la densité optique D à une longueur d'onde où absorbent les énols (en UV ou IR) :

$$\text{Log}\ \frac{x_e}{x_e - x_t} = \text{Log}\ \frac{D_e}{D_e - D_t} = (k_1 + k''_{-1})t$$

2. *Deuxième hypothèse* : *migration sigmatropique [1,3] d'hydrogène*

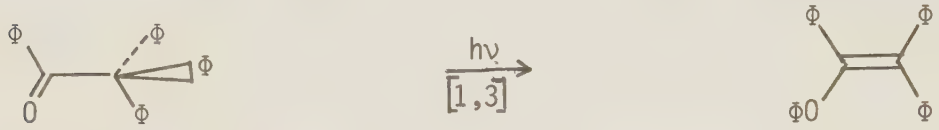
On peut envisager un mode concerté de passage de la cétone à l'énol par migration [1,3] d'hydrogène. Si un tel processus n'a pas été observé sur un système carboné, étant donné son interdiction géométrique selon le mode permis "supra-antara" (37) on peut se demander si l'interdiction ne serait pas levée pour un enchaînement $\overset{H}{\underset{|}{C}} - \underset{|}{C} = O$.

Le transfert du proton aurait alors lieu perpendiculairement à l'enchaînement C - C = O et le rabattement des liaisons C - R_1 et C - R_2 pour passer à l'hybridation sp^2 se ferait simultanément (cf. figure). La réaction inverse (énol → cétone) supposerait la rupture préalable de la liaison OH---O et la rotation de la liaison O-H autour de la liaison C-O, pour se trouver dans un plan perpendiculaire au plan C - C - O.

$$C \underset{k_1}{\overset{k''_{-1}}{\rightleftharpoons}} E + Z$$

R_1 = - COΦ; R_2 = CO_2Et

On connaît par contre des exemples de migrations sigmatropiques [1,3] qui ne posent pas de problèmes stéréochimiques selon le mode permis supra-supra : c'est le cas de la migration sigmatropique [1,3] de phényle dans la triphénylacétophénone (38).



supra - supra

L'éventualité d'un transfert sigmatropique d'hydrogène n'est donc pas à rejeter. Mais comme on peut le constater, le schéma général de la cinétique est le même que dans la première hypothèse et les résultats expérimentaux ne permettront pas de faire un choix entre ces deux possibilités.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

La vérification expérimentale consistera d'abord à s'assurer de la validité de l'expression théorique intégrée

$$\frac{1}{2,3} \times (k_1 + k''_{-1})t = \log \frac{x_e}{x_e - x_t} \quad \text{ou} \quad \log \frac{D_e}{D_e - D_t}$$

, en examinant si les variations de $\log (x_e - x_t)$ ou de $\log (D_e - D_t)$ dans le temps sont représentées par des droites. On déterminera également la valeur des paramètres d'activation, et en particulier celle de l'entropie d'activation, pour justifier le passage par les états de transition proposés.

Nous avons constaté que les résultats cinétiques obtenus dépendaient beaucoup de la nature du traitement effectué pour purifier les solvants. C'est ainsi qu'un séchage sur tamis moléculaire ou sulfate de magnésium ralentit la cinétique d'énolisation dans le cyclohexane, le tétrachlorure de carbone et l'acétonitrile. Par contre le traitement du deutériochloroforme par du bicarbonate de sodium ou par du carbonate de sodium assure une catalyse basique de la cinétique. Dans ce dernier cas en effet quelques heures suffisent pour atteindre l'état d'équilibre (3h à 30°C) alors qu'avec du solvant non traité, l'équilibration a lieu en trois jours à 63°C. Les mesures de cinétique d'énolisation du dibenzoylacétate d'éthyle ont été effectuées à partir de la forme dicétonique sous laquelle ce composé existe à l'état solide. Elles concernent des solvants convenablement séchés et pour le deutériochloroforme, nous donnons les résultats obtenus lorsque l'on traite au préalable le solvant par du bicarbonate de sodium (tableaux XIII et XIV).

Par spectroscopie ultraviolette, nous avons réalisé les mesures dans le cyclohexane à faible concentration (5×10^{-5}M). Dans le tétrachlorure de carbone en solution $0,5 \times 10^{-1}$M, on peut suivre la cinétique par infrarouge. La méthode la plus précise reste cependant la résonance magnétique nucléaire grâce à laquelle des mesures en solutions plus concentrées sont possibles : CCl_4 0,1M, $CDCl_3$ 0,5M et CH_3CN 0,5M. Pour ces différentes cinétiques, nous vérifions bien que les variations de $\log (x_e - x_t)$ ou de $\log (D_e - D_t)$ en fonction du temps sont représentées par des droites dont les pentes permettent le calcul des sommes $k_1 + k''_{-1}$ (figures 7 et 7 bis).

Connaissant les rapports $\frac{k_1}{k''_{-1}} = K_e$ à partir des dosages des énols à l'équilibre, on obtient les constantes k_1 d'énolisation et k''_{-1} de cétonisation globale des énols (tableau XIII).

La mesure des constantes k_1 à différentes températures, permet d'accéder, pour la réaction d'énolisation ($C \xrightarrow{k_1}$ énols), à l'énergie d'activation E_a (formule d'Arrhénius : $\log k_1 = \log A - \frac{Ea}{2,3\ R} \times \frac{1}{T}$) et aux grandeurs enthalpie $\Delta H^{o\neq}$ et entropie $\Delta S^{o\neq}$ d'activation (formule d'Eyring : $\log k_1 - \log T = 10,32 + \frac{\Delta S^{o\neq}}{2,3\ R} - \frac{\Delta H^{o\neq}}{2,3\ R} \times \frac{1}{T}$). C'est ainsi que, dans le deutériochloroforme et en présence d'une trace de catalyseur basique provenant du traitement préalable du solvant par du bicarbonate, on trouve une enthalpie d'activation $\Delta H^{o\neq} = 42$ kJ.mole^{-1} et une entropie d'activation fortement négative : $\Delta S^{o\neq} = -180$ J.deg^{-1}.mole^{-1}. Dans le cyclohexane, les valeurs obtenues sont du même ordre de grandeur (tableau XIV).

Dans le deutériochloroforme non traité par du bicarbonate, l'énolisation est très lente et c'est pourquoi les mesures cinétiques dans ce solvant très pur sont peu précises et ne permettent pas de calculer les paramètres d'activation. Cependant à 63°C il est possible d'évaluer la somme $k_1 + k''_{-1}$, sachant qu'au bout de dix heures, il s'est formé 40% d'énols et qu'à l'équilibre, atteint au bout de 72 h, on mesure 50% d'énols :

$$k_1 + k''_{-1} = 2,3 \times \frac{1}{t} \times \log \frac{x_e}{x_e - x} = 24 \times 10^{-4} \text{min}^{-1}$$

On en déduit une valeur approchée de k_1 à cette température : $k_1 \sim 12 \times 10^{-4}$ min^{-1}.

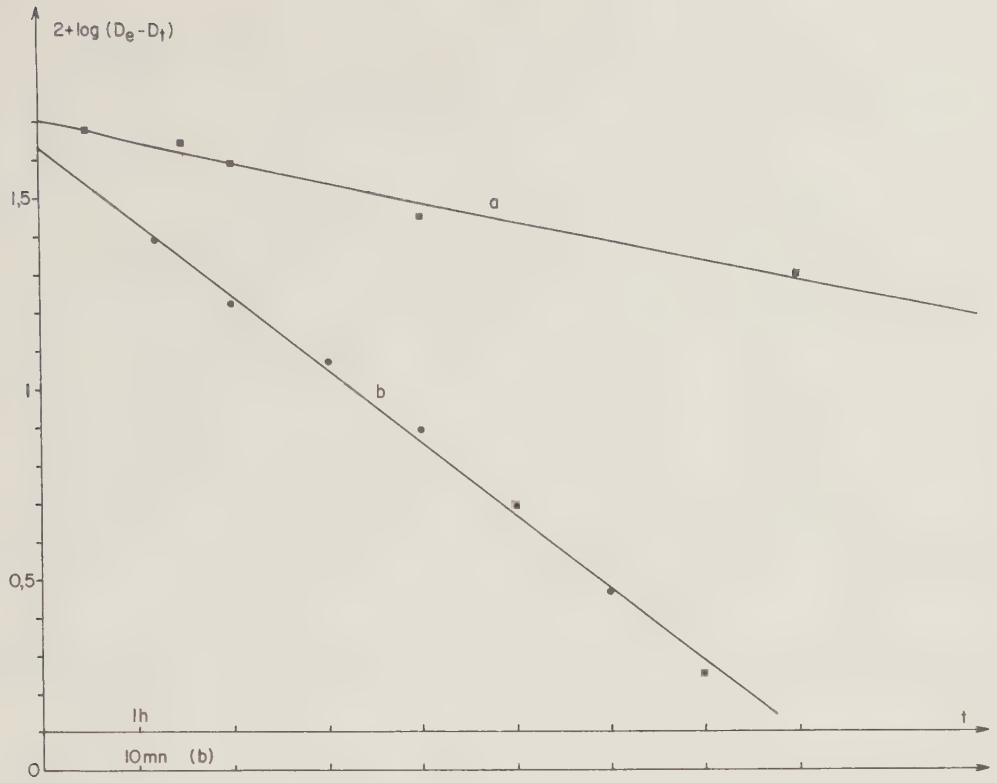


Figure 7a - Cinétique de l'énolisation du dibenzoylacétate d'éthyle mesurée par spectroscopies infrarouge (courbe a, CCl_4 0,05 M) et ultraviolette (courbe b, C_6H_{12} 5 x 10^{-5} M).

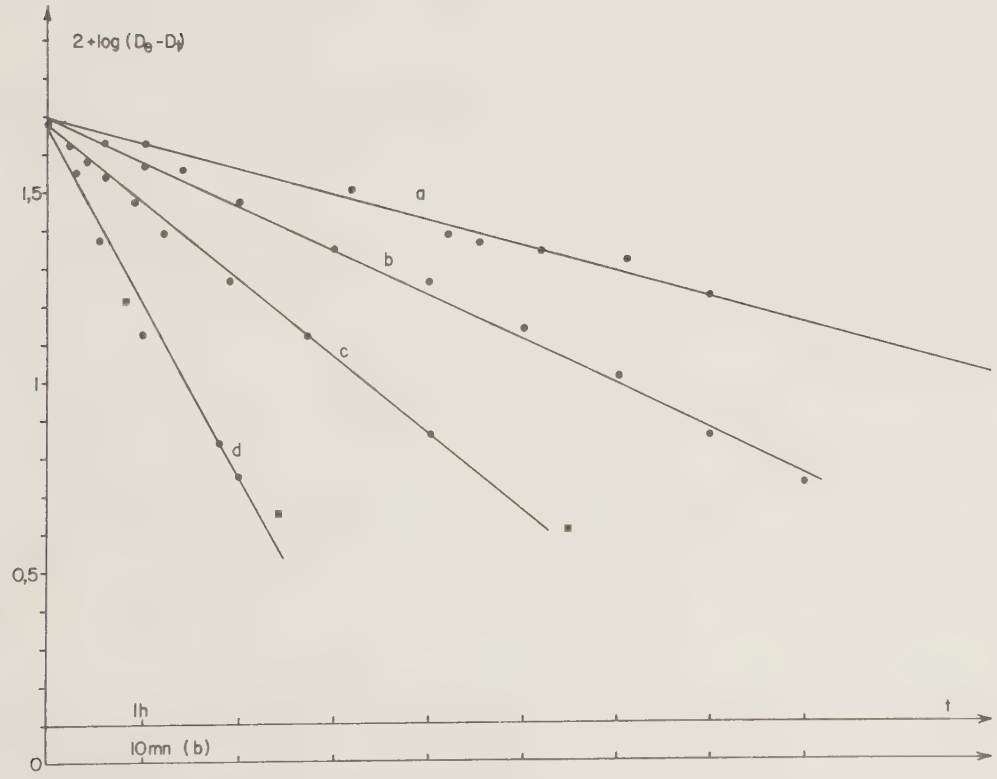


Figure 7b - Cinétique de l'énolisation du dibenzoylacétate d'éthyle mesurée par RMN ($CDCl_3$ 0,5 M) à différentes températures (a : 0°C ; b : 33°C ; c : 12°C ; d : 28°C).

TABLEAU XIII

Valeurs de k_1 et de $k"_{-1}$ dans différents solvants à plusieurs températures pour l'énolisation du dibenzoylacétate d'éthyle.

Solvant	T°C	$(k_1+k"_{-1})$ x $10^5.min^{-1}$	K_e	k_1 x $10^5.min^{-1}$	$k"_{-1}$ x $10^5.min^{-1}$	Méthode
C_6H_{12} c = 5 x 10^{-5}M	26 ± 0,5	2360	4,0 ± 0,2	1888	472	UV
	42	5540		4432	1108	
	54	11200		8960	2240	
	64	33330		26664	6666	
CCl_4 c = 0,1M	33 ± 1	69	3,0 ± 0,1	52	17	RMN
CCl_4 c = 0,05M	35 ± 1	104	3,0 ± 0,1	78	26	IR
$CDCl_3$ c = 0,5M	0 ± 1	207		103	103	
	12	690		345	345	
	28	1330		660	660	RMN
	33	2700	1,00 ± 0,05	1350	1350	
	40	3200		1600	1600	
	48	3340		1670	1670	
CH_3CN c = 0,5M	33 ± 1	104	0,14 ± 0,02	13	91	RMN

TABLEAU XIV

Valeurs des grandeurs thermodynamiques d'activation pour l'énolisation du dibenzoylacétate d'éthyle en milieu peu polaire

	E_a k J.mole^{-1}	$\Delta H^{o\ddagger}$ k J.mole^{-1}	$\Delta S^{o\ddagger}$ J.deg^{-1}.mole^{-1}
C_6H_{12} 5 x 10^{-5}M	57,3	54,7	-130
$CDCl_3$ 0,5M	44,7	42	−180

CONCLUSION

Il était intéressant de suivre la cinétique d'énolisation du dibenzoylacétate d'éthyle en solvant peu polaire. Nous avons pu réaliser cette étude par plusieurs méthodes et dans trois solvants de faible constante diélectrique. L'énolisation est très sensible à la présence de petites quantités de catalyseurs et c'est pourquoi il est difficile d'exclure l'éventualité d'une catalyse acide ou basique, même dans des solvants convenablement purifiés. Cependant nous avons pu constater que les résultats obtenus étaient en accord avec deux hypothèses de mécanismes d'énolisation non catalysée, en milieu aprotique et apolaire . Nous avons vérifié que la cinétique d'établissement de l'équilibre correspondait globalement à deux réactions opposées du premier ordre aussi bien pour le passage de la cétone à l'énol que pour celui de l'énol à la cétone. Une valeur fortement négative pour l'entropie d'activation dans la réaction d'énolisation est également compatible avec un mécanisme de transfert d'hydrogène intramoléculaire lors duquel l'état de transition requiert une forte perte d'entropie.

Les résultats obtenus apportent une nouvelle contribution aux rares études cinétiques en milieu non aqueux et suggèrent qu'en milieu aprotique apolaire l'énolisation du dibenzoylacétate d'éthyle ne peut se faire que par transfert intramoléculaire d'hydrogène. Ce transfert, accéléré en présence d'amine ou d'impuretés basiques présentes dans le solvant, pourrait avoir lieu soit par passage par un état de transition à quatre centres (première hypothèse) soit par migration sigmatropique [1,3] d'hydrogène (deuxième hypothèse). Nous ne sommes pas actuellement en mesure de choisir entre ces deux mécanismes dont les implications théoriques ne sont d'ailleurs pas aisément vérifiables.

PARTIE EXPERIMENTALE

1. Solvants

Le tétrachlorure de carbone, le cyclohexane et l'acétonitrile ont été séchés, distillés et conservés sur tamis moléculaire ou sulfate de magnésium. Le deutériochloroforme est séché sur bicarbonate de sodium mais pour quelques mesures on l'a utilisé sans traitement particulier. Les traitements ainsi effectués permettent de réaliser les mesures cinétiques dans de bonnes conditions et d'obtenir des solvants anhydres de très grande pureté. Cependant malgré le soin apporté à ces purifications, nous ne pouvons exclure avec certitude la présence de traces de base ou d'acide, catalysant la cinétique. C'est pourquoi les mécanismes que nous avons suggérés pour une éventuelle énolisation non catalysée ne sont valables qu'en faisant l'hypothèse que nous avons pu effectuer nos mesures en solvant rigoureusement anhydre et exempt de catalyseurs.

2. Spectroscopie infrarouge

Les spectres du dibenzoylacétate d'éthyle ont été tracés entre 1800 et 1600 cm^{-1} à différents intervalles de temps à 35°C à l'aide d'un spectromètre PERKIN-ELMER 225. La cinétique d'énolisation est suivie grâce à l'augmentation de la densité optique de la bande située à 1645 cm^{-1} caractéristique de la somme des énols E + Z. Sur la figure 8 nous avons représenté l'évolution du spectre infrarouge du dibenzoylacétate d'éthyle dans le temps : les bandes que nous attribuons à la forme dicétonique diminuent d'intensité (à 1750 et 1700 cm^{-1}) tandis qu'apparaissent celles dues aux énols (1720,1670 et 1645 cm^{-1}). Les attributions ont été justifiées dans le chapitre précédent.

En portant les variations de log $(D_e - D_t)$ en fonction du temps, on obtient une droite dont la pente est la somme $k_1 + k''_{-1}$. Connaissant par ailleurs, à partir du dosage en RMN, la valeur de

$$K_e = \frac{k_1}{k''_{-1}} = 3,$$ on en déduit

k_1 et k''_{-1} à 35°C.

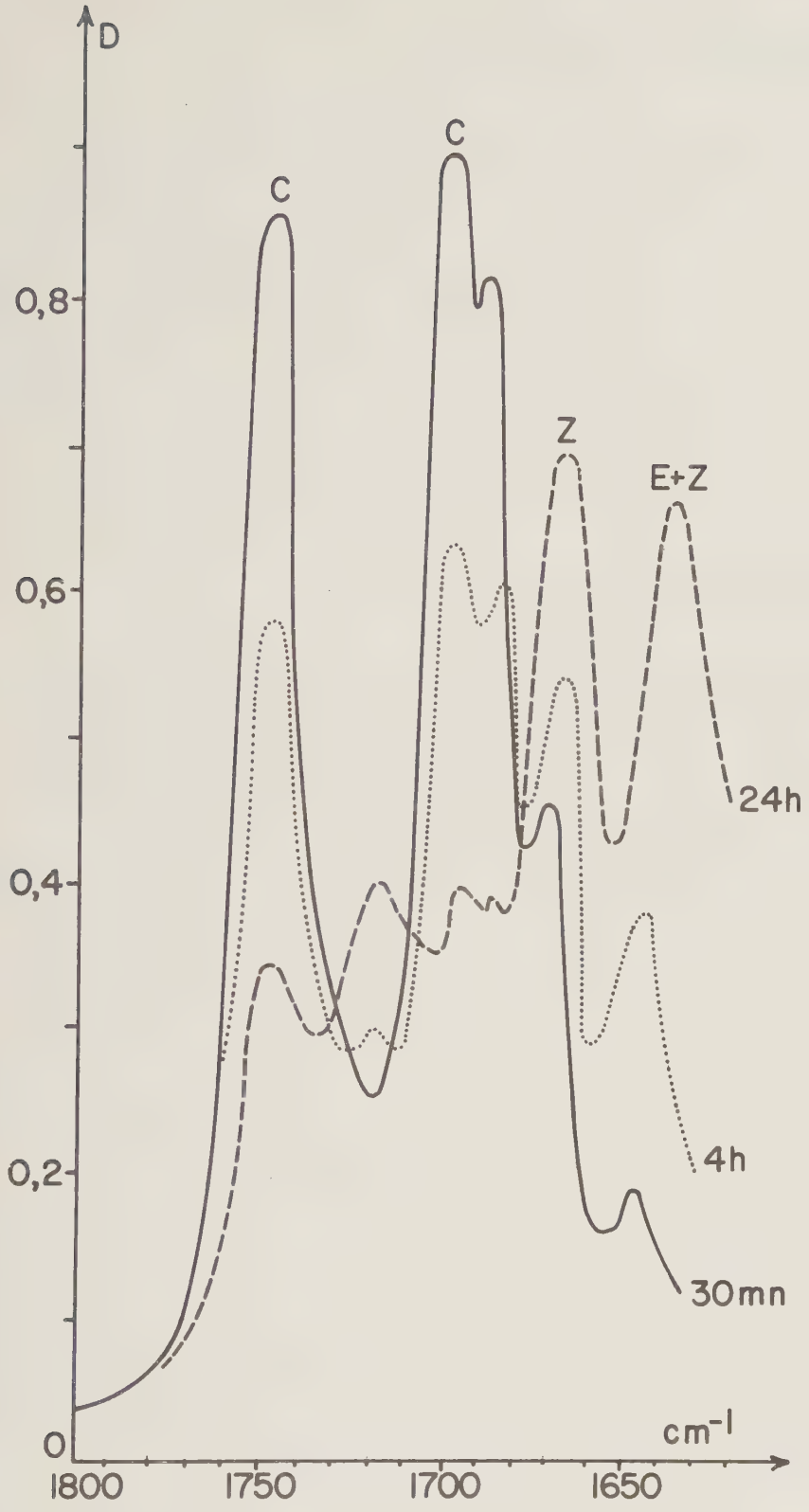


Figure 8 - Spectres du dibenzoylacétate d'éthyle à différents intervalles de temps entre 1800 et 1600 cm^{-1} à 35°C (c = 0,05 M ; e = 0,4 mm).

3. Spectroscopie ultraviolette

Le spectre électronique du dibenzoylacétate présente vers 283 nm une bande d'absorption caractéristique des énols E et Z. En mesurant, en fonction du temps, les densités optiques à 283 nm pour différentes températures, on obtient les constantes de vitesse k_1 et k''_{-1} et les paramètres d'activation de la réaction d'énolisation du dibenzoylacétate d'éthyle dans le cyclohexane en solution 5×10^{-5}M. Les mesures sont réalisées à l'abri de l'air dans des cuves thermostatables bien étanches. La droite $\log (D_e - D_t) = f(t)$ donne la somme $k_1 + k''_{-1}$ et on estime à 80% le taux d'énol dans ce solvant ($K_e = 4$) par dosage au brome.

4. Résonance magnétique nucléaire

Les spectres ont été tracés à différentes températures dans le deutériochloroforme séché sur bicarbonate de sodium à une concentration de 0,5M et à 33°C dans l'acétonitrile (C = 0,5M). Les mesures effectuées concernent uniquement la cinétique du processus d'établissement des équilibres. En effet, les échanges entre les formes C,E et Z sont suffisamment lents pour que l'on observe deux signaux pour l'hydrogène énolique, trois quadruplets pour le méthylène de l'ester et trois triplets pour le méthyle correspondant. Ceci permet un dosage précis du pourcentage global d'énol en fonction du temps.

En utilisant $CDCl_3$ de pureté commerciale nous avons observé une très lente cinétique : à 30°C plusieurs semaines sont nécessaires pour atteindre l'état d'équilibre. Cette cinétique extrêmement lente ne permet pas de réaliser des mesures cinétiques quantitatives précises et nous n'avons pas pu obtenir de bonnes évaluations des paramètres d'activation dans ces conditions. C'est pourquoi nous donnons plus particulièrement les résultats concernant l'énolisation du dibenzoylacétate d'éthyle dans le deutériochloroforme en présence d'une faible quantité de catalyseur basique apparaissant lors du traitement de ce solvant par le bicarbonate de sodium.

Les mesures ont été réalisées en stabilisant la sonde du spectromètre à la température désirée. Cependant pour les cinétiques très lentes, nous avons utilisé une thermorégulation annexe et enregistré rapidement le spectre à la température normale de la sonde.

DEUXIEME PARTIE

ETUDE EN PHOTOLYSE A ECLAIRS

DU COMPORTEMENT DE DIAROYLACETATES D'ETHYLE

ET DE QUELQUES HOMOLOGUES DI ET TRICARBONYLES.

ETUDE EN PHOTOLYSE A ECLAIRS DU COMPORTEMENT DE DIAROYLACETATES D'ETHYLE ET DE QUELQUES HOMOLOGUES DI ET TRICARBONYLES.

Dans une première partie nous avons déterminé les structures et mesuré les proportions relatives des espèces en équilibre pour plusieurs diacylacétates d'éthyle. Il était intéressant, après l'étude de la lente équilibration de la cétone vers les énols d'examiner le comportement de l'état d'équilibre du système cétone-énols par photolyse à éclairs. Cette technique d'étude des cinétiques devait en effet permettre, outre la mise en évidence des propriétés photochimiques spécifiques à cette série de produits, de mesurer des constantes de vitesse de réactions inaccessibles par d'autres méthodes. Comme le proposaient FORSEN et NILSSON, l'utilisation des méthodes de relaxation dont fait partie la photolyse à éclairs, était particulièrement indiquée pour envisager l'étude des tautoméries céto-énoliques (1, p.230). Dans cette deuxième partie nous avons donc voulu passer de l'étude de systèmes en équilibre et de phénomènes lents à l'examen de la perturbation lumineuse de ces équilibres et à la mesure de cinétiques plus rapides.

CHAPITRE IV

LA PHOTOLYSE A ECLAIRS : METHODE D'ETUDE DES CINETIQUES RAPIDES ET QUELQUES APPLICATIONS RELATIVES A DES SUBSTANCES ENOLISABLES.

. Les méthodes d'étude des cinétiques rapides :

On distingue actuellement deux types de réactions de courte durée : les cinétiques dites "rapides" et les cinétiques appelées "très rapides". Les unes se situent dans la gamme de la seconde à la milliseconde et les autres au-delà de la milliseconde. Ces dernières étaient encore considérées il y a quelques années comme infiniment rapides. Mais le progrès des techniques a permis de dépasser cette limitation à la milliseconde en s'affranchissant des deux difficultés qui empêchaient l'étude de ces cinétiques très rapides : l'initiation de la réaction et le relevé des mesures cinétiques.

L'initiation est facile jusqu'à 10^{-3}s car on peut mélanger très vite les réactifs ; mais au-delà, il faut envisager d'autres techniques d'initiation. L'utilisation de certaines méthodes permettant la détection rapide et directe des phénomènes est indispensable : spectrométrie, conductimétrie, polarimétrie, luminescence etc...

Pour éviter les mélanges de réactifs dans l'étude de cinétiques très rapides, on utilise deux méthodes principales : les méthodes de compétition et les méthodes de perturbation.

1. *Méthodes de compétition*

On soumet dans ce cas le système réactionnel à un paramètre physique contrariant les effets de la réaction. Il en résulte un état stationnaire du système et la connaissance de l'évolution du paramètre physique permet le calcul des vitesses réactionnelles.

Méthodes d'écoulement

Cette catégorie de méthodes fait partie en réalité des cinétiques rapides, l'initiation ayant lieu par mélange des réactifs. Mais le principe des méthodes de compétition y est utilisé en rendant le système stationnaire par écoulement du milieu réactionnel mis en compétition avec la modification chimique. Les paramètres cinétiques sont atteints soit par mesure en un point pour différentes vitesses d'écoulement, soit en faisant des relevés en plusieurs endroits pour une même vitesse d'écoulement.

Gamme : jusqu'à 10^{-3}s.

Méthodes électrochimiques

En polarographie par exemple, on met en compétition le progrès de la réaction avec la diffusion et la migration ionique.

Gamme : jusqu'à 10^{-7} - 10^{-8}s.

Méthodes photostationnaires

Elles consistent à créer une concentration stationnaire de produits dont la disparition par réaction chimique est en compétition avec la formation de ces mêmes produits. Les études par fluorescence (luminescence en général) utilisent ce principe.

Gamme : jusqu'à 10^{-6}s, mieux parfois.

2. *Méthodes de perturbation*

Le système réactionnel initialement en équilibre est soumis au changement rapide d'un facteur physique : irradiation, variation de température, de pression, de champ électrique. On observe ensuite son évolution vers la nouvelle position d'équilibre par enregistrement d'une propriété physique en fonction du temps.

Techniques du "stopped flow" (écoulement arrêté)

L'initiation de la réaction ayant lieu par mélange des réactifs, cette méthode est limitée à l'étude des cinétiques dont la durée est supérieure à la milliseconde. Dans ce cas particulier, on peut considérer que la perturbation est le mélange des réactifs lui-même. Ce procédé est en fait voisin des méthodes d'écoulement. Mais il s'en distingue par une détection directe de l'évolution de la cinétique dans laquelle on ne cherche pas à obtenir une compétition entre un paramètre physique (écoulement) et l'évolution de la réaction en vue de la réalisation d'un état stationnaire du système.

Méthodes de relaxation (40)

Le principe de ces techniques consiste à modifier un paramètre tel que pression, température, champ électrique, afin de perturber l'équilibre ou l'état stationnaire d'une réaction et à mesurer le retour à l'état d'équilibre initial. On obtient, dans beaucoup de cas et pour de faibles perturbations, des lois mathématiques simples, reliant les mesures cinétiques de retour à l'état initial aux constantes de vitesse à déterminer. Le retour suit toujours des lois exponentielles lorsque l'écart initial à l'état d'équilibre est faible. Pour une réaction équilibrée du type :

$$A \underset{k_1}{\overset{k^{-1}}{\rightleftharpoons}} B$$

t : a-x b+x

on appelle :

- a-x la concentration de A au temps t ;
- a et b les concentrations initiales de A et de B ;
- $a-x_e$ la concentration de A à l'équilibre ;
- $\Delta x = x-x_e$ l'écart au temps t par rapport à l'équilibre ;
- $\Delta x_o = x_o - x_e$ l'écart initial par rapport à l'équilibre.

Si la réaction est du premier ordre par rapport à A et B on peut écrire à chaque instant que :

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_{-1}(b+x)$$

or à l'équilibre $\frac{dx}{dt}$ est nul :

$$0 = k_1(a-x_e) - k_{-1}(b+x_e)$$

et comme $x = \Delta x + x_e$:

$$\frac{d(\Delta x)}{dt} = k_1(a-x_e-\Delta x) - k_{-1}(b+\Delta x+x_e)$$

Il reste

$$\frac{d(\Delta x)}{dt} = \Delta x(k_1 + k_{-1})$$

et

$$\Delta x = \Delta x_o e^{-(k_1+k_{-1})t} = \Delta x_o e^{-\frac{t}{\tau}}$$

en appelant $\tau = (k_1 + k_{-1})^{-1}$ temps de relaxation.

On démontre de la même façon que pour un équilibre du type

$$A + C \underset{k_1}{\overset{k_{-1}}{\rightleftharpoons}} B + C$$

où C joue le rôle de catalyseur, la valeur de τ s'écrit :

$$\tau = \left[(k_1 + k_{-1})C_c\right]^{-1} \text{ avec } C_c \text{ : concentration en catalyseur.}$$

La photolyse à éclairs

Elle consiste à perturber un système en équilibre par un éclair lumineux et à observer son évolution vers un nouvel équilibre entre les mêmes espèces ou entre de nouvelles espèces produites. Bien que d'utilisation plus générale, on peut aussi considérer la photolyse à éclairs comme une méthode de relaxation. C'est ainsi qu'elle a souvent été utilisée dans les études d'équilibre acide-base à l'état excité (42) ou à l'état fondamental (41):

état excité : $R^* OH + H_2O \rightleftharpoons R^* O^- + H_3O^+$

$\uparrow h\nu \qquad \downarrow$

état fondamental : $R OH + H_2O \rightleftharpoons RO^- + H_3O^+ + h\nu'$

Dans ce schéma, la constante d'équilibre dans l'état excité peut être très différente de celle de l'état fondamental. En utilisant la photolyse à éclairs, une quantité mesurable de molécules ROH sont portées à l'état excité R^*OH où elles se dissocient très rapidement. Les ions R^*O^- formés retournent à l'état fondamental avec émission de fluorescence. Mais les durées de vie des états excités sont très courtes et c'est pourquoi, aussitôt après l'éclair de photolyse, on peut observer le rétablissement de l'équilibre à l'état fondamental, qui est alors un processus normal de relaxation. Les méthodes expérimentales sont les mêmes que celles de photolyse à éclairs classique : on suit le retour à l'état d'équilibre initial par les mesures spectrophotométriques des concentrations des constituants de l'équilibre en fonction du temps.

3. *Une méthode d'étude des cinétiques très rapides : la photolyse à éclairs* (43)

Après avoir classé la photolyse à éclairs parmi les autres méthodes d'étude des cinétiques rapides, nous donnerons dans ce paragraphe une description plus détaillée du principe de cette technique.

Principe de la photolyse à éclairs

Les principaux types de réaction pouvant être étudiés par photolyse à éclairs sont les suivants :

a) $A \xrightarrow{h\nu} A^* \rightarrow A$ (A^* état excité singulet ou triplet,radical) ;

b) $A \xrightarrow{h\nu} A^* \rightarrow B$ (étude des processus primaires en photochimie) ;

c) $A \overset{h\nu}{\rightleftharpoons} B$ (étude des équilibres par relaxation).

Nous aborderons séparément les deux principales limitations à l'étude des réactions très rapides : l'initiation de la cinétique et la détection rapide d'une variable physique qu'on peut relier à la concentration d'au moins un des réactifs ou des produits.

a) Initiation de la réaction

L'énergie lumineuse absorbée par l'échantillon est fournie par une batterie de condensateurs chargés sous haute tension et se déchargeant dans un tube à éclair rempli de gaz sous faible pression (quelques Torr).

La durée de l'éclair doit être courte par rapport aux temps de demi-vie des phénomènes étudiés (radicaux et états excités : de quelques microsecondes à une milliseconde). Pour cela, on choisit convenablement les caractéristiques électriques du circuit de décharge, le gaz ou le mélange gazeux, la forme des lampes etc... Ces derniers paramètres (énergie, nature du gaz ...) influent également sur le spectre d'émission de la lampe et doivent donc être adaptés à la nature de l'échantillon étudié. La gamme d'excitation peut être sélectionnée à l'aide de solutions filtrantes.

b) Détection-enregistrement de la cinétique

Le paramètre choisi pour suivre la réaction est le spectre d'absorption. L'enregistrement de ces spectres et la réalisation de l'étude cinétique peuvent être effectués de deux façons :

. Spectrographie par éclairs (figure 9) :

Le spectre est enregistré photographiquement, la source d'analyse étant un second tube à éclairs (en général capillaire) dont la lumière (continuum) traverse la cellule réactionnelle avant d'être analysée par un spectrographe à réseau ou à prisme. Le délai entre les deux éclairs est obtenu à l'aide d'un dispositif électronique. Toute la région spectrale est alors enregistrée et il faut répéter l'opération avec des retards différents pour réaliser une étude cinétique. Cette méthode, bien que permettant une étude cinétique, dont la précision est par ailleurs limitée, est surtout utilisée comme méthode préliminaire pour déterminer les régions d'absorption des espèces transitoires, en vue de l'utilisation de la technique suivante.

. Spectrophotométrie cinétique (figure 10) :

Le faisceau d'analyse produit par une source continue est repris, après passage dans l'échantillon qui vient d'être soumis à un éclair intense, par un ensemble : monochromateur, photomultiplicateur, oscilloscope. La trace sur l'écran de l'oscilloscope est photographiée ou mise en mémoire. Une seule expérience donne alors la densité optique en fonction du temps, pour une longueur d'onde unique choisie dans la méthode précédente, grâce au balayage en temps de l'oscilloscope.

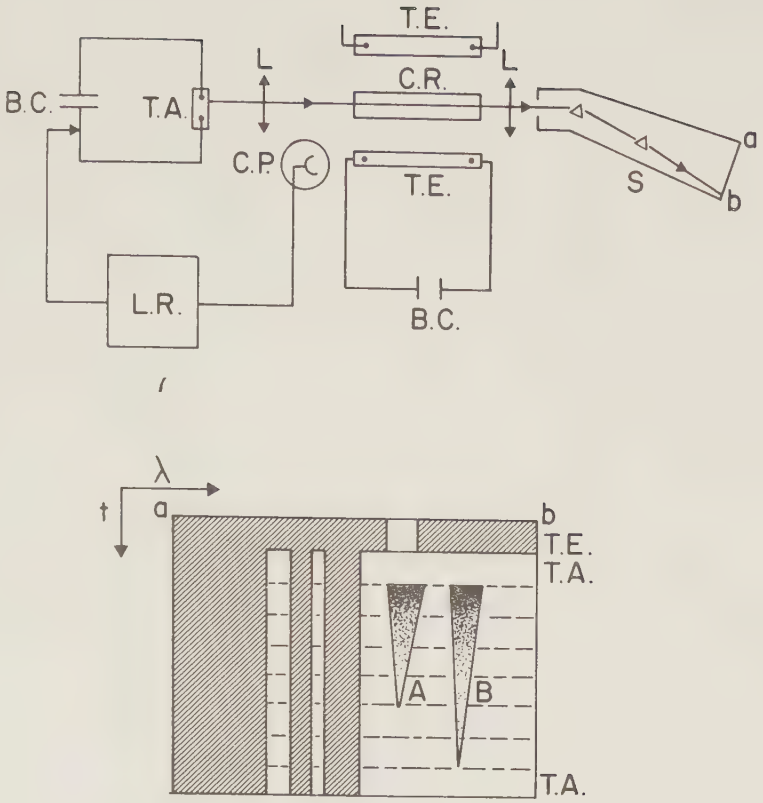


Figure 9 - Spectrographie par éclairs -

T.E. : tubes à éclairs d'excitation ; T.A. : tube d'analyse ; B.C. : batterie de condensateurs ; L : lentilles ; C.R. : cuve à réaction ; S : spectrographe ; L.R. : ligne à retard (délais entre T.E. et T.A.) ; C.P. : cellule photoélectrique ; ab : plaque photographique.

A et B espèces transitoires.

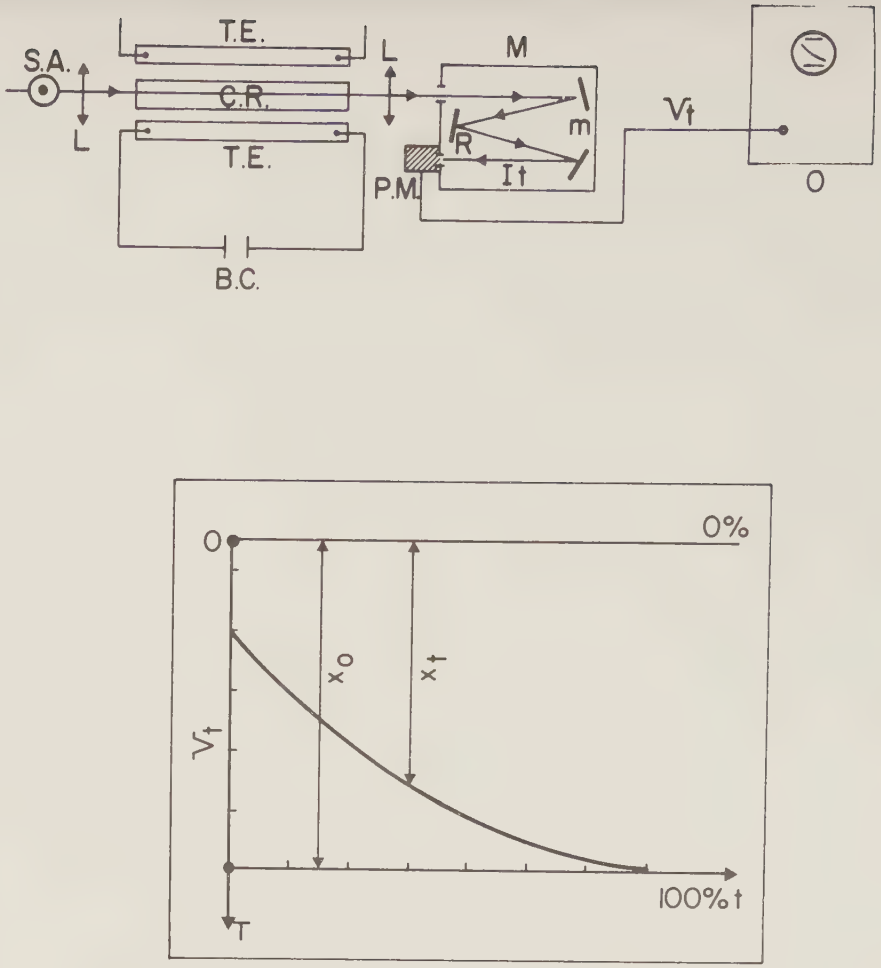


Figure 10 - Spectrophotométrie cinétique -

T.E. , C.R., B.C., L : cf. figure 9 ; S.A : source d'analyse ; M : monochromateur ; R : réseau ; m : miroirs ; P.M. : photomultiplicateur ; O : oscilloscope.

I_t : intensité lumineuse transmise à une longueur d'onde λ et au temps t.

$$V_t = KI_t \; ; \; D_{\lambda,t} = \log \frac{I_o}{I_t} = \log \frac{x_o}{x_t} = \varepsilon_\lambda . c_t . l.$$

Appareillage réalisé : description sommaire et méthodes utilisées :

L'appareillage que nous avons utilisé est basé sur le principe décrit par PORTER (43) et a fait l'objet de la thèse d'ingénieur CNAM de F. OLLIVIER (44) avec qui nous avons mis au point les accessoires et les méthodes indispensables au fonctionnement général de l'installation. Nous en donnons dans ce paragraphe une description sommaire nécessaire à la compréhension de l'exposé des résultats obtenus dans les chapitres suivants. La partie expérimentale en donnera une description plus détaillée.

Des deux techniques de détection possibles, la spectrophotométrie cinétique est la plus commode pour étudier les phénomènes dépendant du temps et c'est celle que nous avons choisie. Nous avons décrit ci-dessus le principe de ce procédé qui consiste, après initiation de la cinétique par l'éclair de photolyse, à enregistrer à une longueur d'onde donnée l'évolution de la transmission de la solution à l'aide d'une source continue de lumière, d'un monochromateur, d'un photomultiplicateur et d'un oscilloscope.

a) Ensemble d'initiation de la cinétique

L'éclair de photolyse est produit par la décharge rapide dans deux lampes de deux condensateurs (C = 10 µF), qu'on peut charger à différentes énergies ($W = \frac{1}{2} CV^2$) à l'aide de hautes tensions V variant de 0 à 20 kV. Un éclateur placé en série avec les capacités et les lampes permet de commander cette décharge.

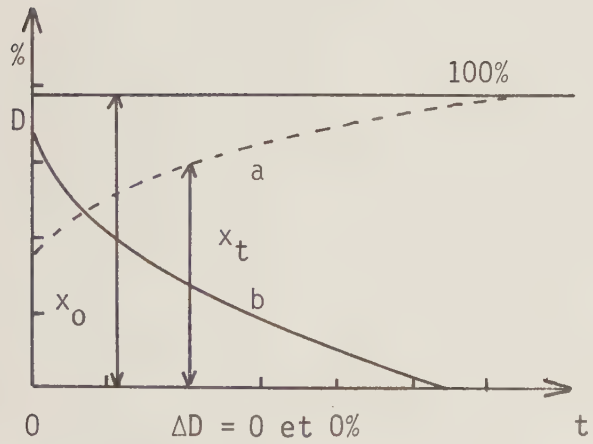
Les lampes à éclairs sont des tubes en quartz remplis à basse pression d'oxygène (5 Torr). La longueur de la partie efficace d'excitation est de 20 cm.

Ces deux lampes à éclairs entourent de la façon la plus efficace possible une cuve à réaction de 20 cm de long. Cette cuve est soit en Pyrex de façon à filtrer toutes les longueurs d'ondes inférieures à 300 nm, soit en quartz. Une double enveloppe permet éventuellement d'utiliser des solutions filtrantes en lumière visible ou ultraviolette. L'ensemble (cuve et tubes à éclairs) est placé dans une enceinte réflectrice de lumière et permet une bonne excitation des solutions placées dans la cuve à réaction.

b) Détection de la cinétique - Analyse des résultats

La source d'analyse SA est une lampe avec fenêtres en quartz permettant une détection dans l'ultraviolet et le visible, à condition que

la solution étudiée n'absorbe pas trop fortement dans la zone d'observation de la cinétique. Après avoir traversé la cuve à réaction, la lumière émise par cette lampe arrive jusqu'à un monochromateur à réseau de haute résolution qui sélectionne la longueur d'onde de détection à quelques angströms près (±10 Å couramment). Un photomultiplicateur transforme cette énergie lumineuse, en intensité de courant i, puis en tension V proportionnelle à la transmission I/I_o de la solution ($\frac{I}{I_o} = \frac{V}{V_o}$ où I_o est l'intensité lumineuse transmise en l'absence d'absorption transitoire). Cette tension V peut alors être mesurée à l'aide d'un oscilloscope à mémoire. On peut aussi, par l'adaptation d'un convertisseur à la sortie du photomultiplicateur, transformer cette transmission en densité optique $D = \log \frac{I_o}{I} = KC$, variable plus commode car elle est directement proportionnelle à la concentration C en produit intermédiaire. Sur l'oscilloscope à deux canaux, on pourra donc obtenir deux types de courbes : l'une en transmission (a), l'autre en densité optique (b) :



. x : déflection de l'oscilloscope (en cm)

. 100% $V_o = kx_o$

. 0% SA masquée

. $D_t = \log \frac{x_o}{x_t} = KC_t$ (K constante de proportionnalité)

Remarques :

a) On place au départ les traces ΔD = 0 et 0% à la même origine (x = o, t = o).

b) Les traces 0% et 100% peuvent être inversées, mais l'allure générale des courbes obtenues est celle indiquée sur la figure-type ci-dessus.

c) Les valeurs de D obtenues sur les clichés présentés dans ce mémoire sont des tensions proportionnelles aux densités optiques calculées à partir de la transmission.

. Traitement des données cinétiques

Un premier calcul consiste à déterminer l'ordre de la réaction de déclin de l'espèce intermédiaire.

En partant de la courbe en transmission, il est nécessaire de relever point par point les couples de valeurs (x_t, t) et de calculer $\log \frac{x_o}{x_t} = D_t$ (ou ΔD_t) à chaque instant. La cinétique sera du premier ordre si $\log D_t = \log \varepsilon C_t l = f(t)$ est représentée par une droite et du deuxième ordre si $\frac{1}{D_t} = \frac{1}{\varepsilon C_t l}$ est une fonction linéaire du temps. Ce type de calcul est long et l'utilisation du convertisseur mis au point au laboratoire permet d'obtenir directement $D_t = f(t)$. D'autre part, un calculateur analogique permet d'examiner directement les variations de $\log D_t$ dans le temps.

. Tracé d'un spectre transitoire

On obtient point par point la variation de densité optique avec la longueur d'onde. Il suffit, pour cela, de relever de 50 Å en 50 Å, à un même instant, la densité optique (calculée ou obtenue directement par le convertisseur) de la solution après son excitation par un éclair d'énergie constante.

. Photoréduction des composés carbonylés - Comportement de substances énolisées en photolyse à éclairs

La photolyse à éclairs a été très utilisée dans l'étude des substances carbonylées et tout particulièrement pour définir la nature des états excités intermédiaires dans les réactions de photoréductions et de photoénolisations. Ces études concernent essentiellement des composés initialement très peu énolisés en solution (par exemple la benzophénone). Il y a en effet peu de travaux de photolyse à éclairs relatifs à des systèmes présentant en solution la forme cétonique en équilibre avec l'énol isomère.

1. Photoréduction - Photoénolisation

La photoréduction de la benzophénone en benzopinacol dans des solvants donneurs de protons est l'une des réactions photochimiques les mieux connues. On a montré que la réaction était initiée par enlèvement d'un atome d'hydrogène du solvant (45) :

$$-(C_6H_5)_2CO \xrightarrow{h\nu} (C_6H_5)_2CO^{(1)*} \longrightarrow (C_6H_5)_2CO^{(3)*} \xrightarrow{RH} (C_6H_5)_2\dot{C}OH + R^{\cdot}$$

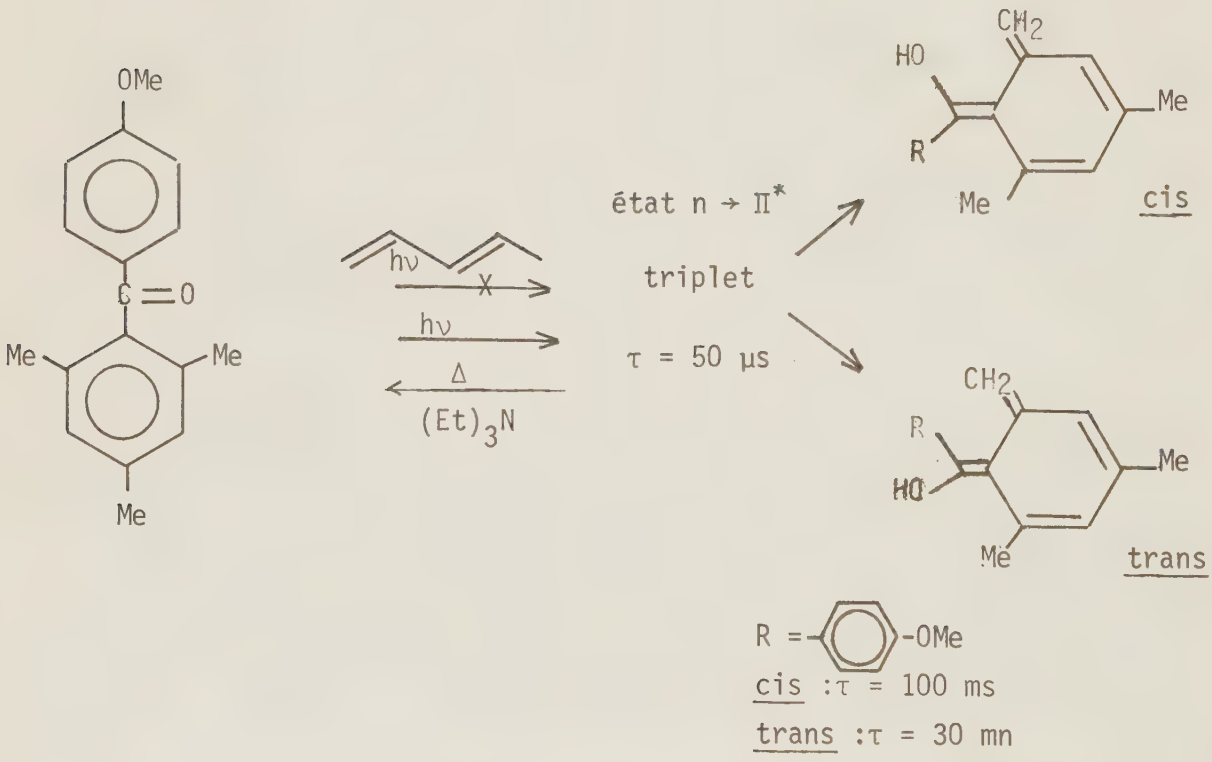
$$-2(C_6H_5)_2\dot{C}OH \longrightarrow (C_6H_5)_2\overset{OH}{\overset{|}{C}} - \overset{OH}{\overset{|}{C}} - (C_6H_5)_2 \text{ (benzopinacol).}$$

Les solvants RH sont généralement des solvants hydroxylés (alcools secondaires) mais les cétones peuvent être également photoréduites, bien qu'en général plus difficilement, dans des solvants hydrocarbonés comme le benzène et l'hexane.

La substitution en ortho par des radicaux porteurs d'hydrogène sur les groupements phényle des cétones aromatiques rend beaucoup plus difficile la réaction de photopinacolisation. YANG et RIVAS (46) ont montré que ceci n'était pas dû à la diminution de la réactivité de l'état triplet mais que, dans ce cas, l'arrachement intramoléculaire d'un atome d'hydrogène était plus facile que l'arrachement de l'hydrogène au solvant. On obtient alors un photoénol isomère de la cétone au lieu d'un radical cétyle. Plusieurs exemples de ce type de réaction (photoénolisation) ont été signalés et concernent pour la plupart des dérivés substitués en ortho de la benzophénone. L'état excité intermédiaire est un état triplet. ZWICKER et coll. (47) ont étudié le cas de l'orthobenzyl-benzophénone et ont montré par photolyse à éclairs que l'état triplet de la cétone était l'intermédiaire réactif de cette réaction intramoléculaire :

Remarquons que la réaction de photoénolisation pourrait être considérée, si elle est concertée, comme une migration [1,5] d'hydrogène, donc "supra-antara" par voie photochimique (37), dont on connaît par ailleurs des exemples sur les squelettes carbonés. La réaction inverse thermique, si elle était concertée, serait alors de stéréochimie "supra-supra".

Des travaux postérieurs ont montré qu'en fait, dans ce type de réaction, il pouvait se former à partir de l'état triplet deux énols photoisomères. C'est le cas par exemple de la triméthyl-2,4,6 méthoxy -4' benzophénone (48).



R = -OMe

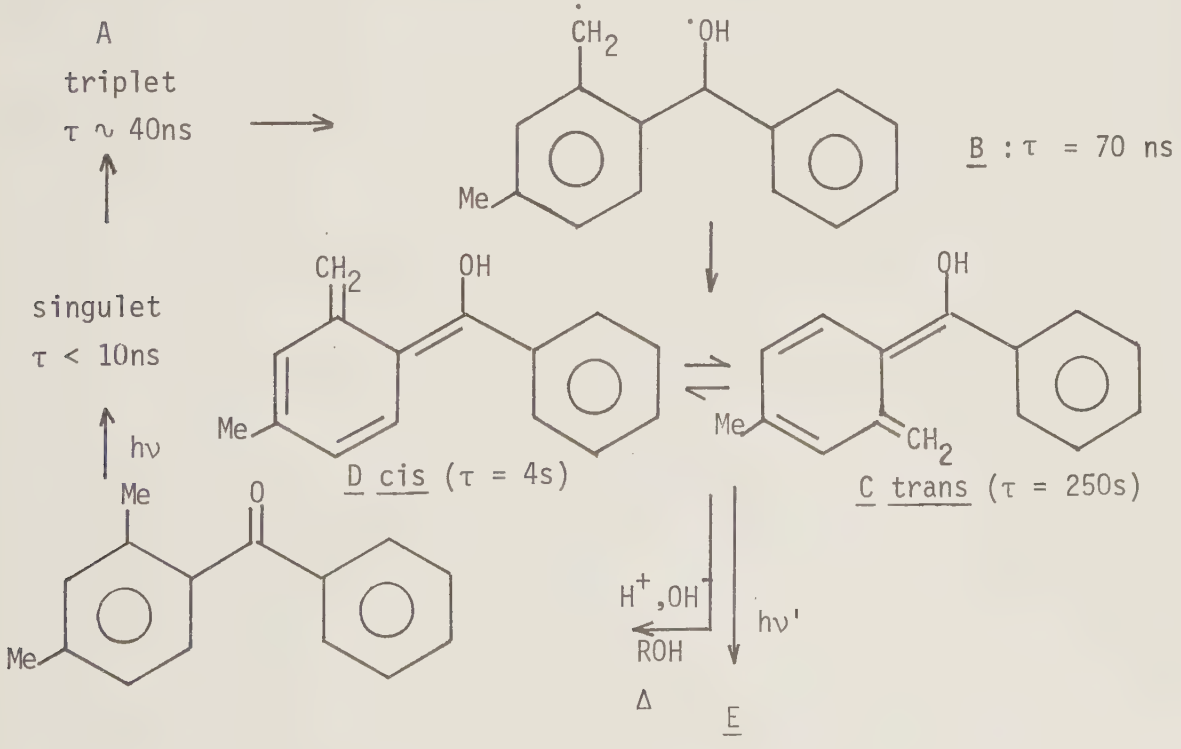
cis : τ = 100 ms

trans : τ = 30 mn

L'accélération catalytique par la triéthylamine du déclin des produits d'irradiation vers la cétone de départ est en accord avec l'existence transitoire d'espèces énoliques instables. De plus, comme l'addition de pipérylène (inhibiteur de triplets) élimine complètement la formation des photoénols, il est normal de considérer que l'état excité intermédiaire est un état triplet.

Récemment PORTER et TCHIR (49) ont repris l'étude détaillée de la photoénolisation de plusieurs benzophénones ortho-substituées par photolyse à éclairs et ont proposé un mécanisme d'énolisation par voie photochimique, dans lequel cinq intermédiaires sont mis en évidence. L'arrachement d'hydrogène a lieu à partir de l'état triplet A ($\tau \sim 40$ ns). La structure d'un autre intermédiaire B dont la vitesse de formation est égale à celle de disparition de A, n'a pas pu être établie avec certitude. Mais si les vitesses de déclin de A et B varient d'un composé à l'autre et avec le solvant, elles ne sont pas affectées par la présence d'oxygène. Chacune des cétones donne deux photoénols C et D isomères cis-trans . Leurs vitesses de déclin sont augmentées en présence d'oxygène et leur photolyse donne un composé E de structure anthronique.

C'est ainsi que pour la diméthyl-2,4 benzophénone, le schéma suivant est proposé, la structure de B étant donnée à titre d'hypothèse :



Les cétones aromatiques homologues de la benzophénone peuvent donc donner deux types de réactions photochimiques : soit une photoréduction en solvant donneur d'hydrogène, soit une photoénolisation par arrachement intramoléculaire d'hydrogène. Dans ce dernier cas, la présence en ortho du carbonyle d'un groupement susceptible de donner un atome d'hydrogène favorise la formation de photoénols isomères cis-trans. Un des états excités intermédiaires est l'état triplet de la cétone.

Ce type de travaux concerne donc essentiellement des substances carbonylées dont l'énolisation initiale est nulle ou négligeable. Dans ce même domaine, signalons l'isomérisation photochimique de l'anthrone (cétone) en anthranol (énol) pour laquelle on a montré que l'intermédiaire principal était un radical cétyle formé par arrachement d'hydrogène au solvant (50).

Les composés dont nous avons envisagé l'étude photochimique se distinguent cependant de ces catégories de substances carbonylées à cause de leur forte énolisation dans l'état fondamental. Mais la présence de formes dicétoniques aromatiques n'exclut pas la possibilité de photoréductions ou de photoénolisations analogues aux quelques exemples cités dans ce paragraphe.

2. *Comportement en photolyse à éclairs de β-dicétones énolisées*

ASTIER et MEYER ont décrit l'absorption transitoire produite en photolyse à éclairs par quelques β-dicétones RCOCHR'COR"(avec R et R" = C_6H_5, CH_3 ou CF_3 et R' = H ou C_6H_5 dans des conditions de basse température (-155°C) et en milieu alcoolique (éthanol-méthanol). Les molécules de cette série présentent dans le visible une absorption transitoire intense lorsqu'elles ont été fortement excitées par un éclair de lumière ultraviolette (tableau XV).

Pour chacune des molécules étudiées, l'apparition de ce spectre transitoire est probablement liée à l'existence dans la solution de molécules excitées dans leur état triplet dont la durée de vie, plus grande à basse température, est au moins de 275 µs. Elles subissent alors la transition permise triplet-triplet qui provoque l'absorption de lumière à grandes longueurs d'onde.

TABLEAU XV

Bande principale d'absorption transitoire des β-dicétones en solution dans le mélange éthanol-méthanol (3:1) refroidi à -155°C (excitation par un tube à éclair au xénon de 320 J ; délai entre les éclairs 275 µs ; concentrations de 10^{-2} à 10^{-6} M/l). (ASTIER et MEYER, réf. 51)

RCOCHR'COR"			Absorption normale $\lambda(Å)_{max}$	Absorption transitoire T-T $\lambda(Å)_{max}$
R	R'	R"		
CH_3	H	CH_3	2700 < λ < 2900	4800
CF_3	H	CH_3		3800
CF_3	C_6H_5	CF_3		3900
CH_3	C_6H_5	CH_3		4900
C_6H_5	H	CH_3	3195	4380
C_6H_5	H	C_6H_5	3575	6300
CF_3	H	C_6H_5	3395	6330

L'interprétation des résultats de cette étude préliminaire est compliquée par le fait que chaque molécule peut se trouver sous plusieurs formes en solution : dicétone, énol chélaté et énolate. Il semble cependant que seules les formes dicétone et énol chélaté puissent être responsables de l'absorption transitoire. En particulier pour le dibenzoylméthane et la benzoyltrifluoroacétone, les spectres obtenus auraient pour origine l'excitation de la forme énol chélaté.

L'étude de substances fortement énolisées contrairement aux précédentes (monocétones aromatiques) conduit donc à la mise en évidence, par spectroscopie par éclairs, de nouvelles espèces métastables liées à la coexistence en solution de formes dicétonique et énolique.

ORIENTATION DU TRAVAIL

Nous nous sommes proposé de poursuivre l'étude des diaroylacétates d'éthyle par photolyse à éclairs. Cette technique avait déjà été utilisée pour des travaux relatifs à la photochimie de substances carbonylées et pour des études d'équilibres acide-base par relaxation. C'est pourquoi nous avons envisagé d'examiner par photolyse à éclairs le comportement du dibenzoylacétate d'éthyle et de ses dérivés substitués en *para* sur les groupements phényle. Leurs caractéristiques spectrales et leurs propriétés originales à l'état fondamental laissaient en effet prévoir la possibilité de mettre en évidence de nouveaux phénomènes liés à l'excitation lumineuse de leurs solutions équilibrées.

Nous verrons en fait que le type particulier de composés étudiés nous a conduit à des résultats originaux et assez différents de ceux qu'on pouvait a priori espérer obtenir, aussi bien du point de vue de leurs propriétés photochimiques (photoénolisation) que des études cinétiques d'énolisation.

CHAPITRE V

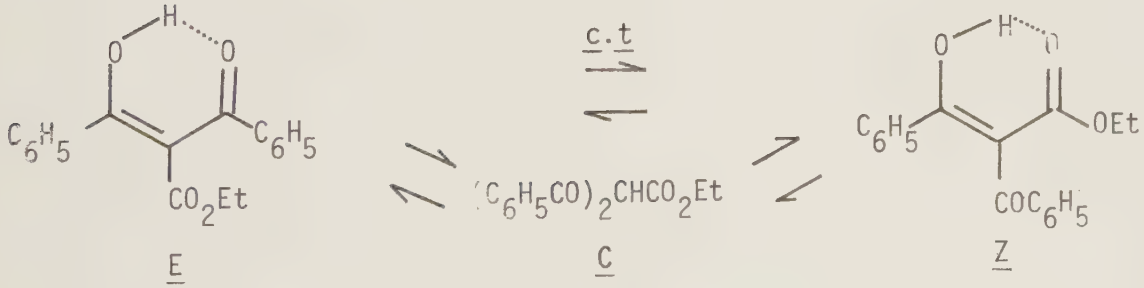
PERTURBATION PHOTOCHIMIQUE DE L'EQUILIBRE ENOL-ENOL DE DIAROYLACETATES D'ETHYLE ET DE QUELQUES COMPOSES APPARENTES : ETUDE EN PHOTOLYSE A ECLAIRS

RESULTATS EXPERIMENTAUX

. Perturbation photochimique de l'équilibre énol-énol du dibenzoylacétate d'éthyle

1. *Etat d'équilibre thermodynamique du dibenzoylacétate d'éthyle*

Nous avons montré que le dibenzoylacétate d'éthyle existait en solvant peu polaire sous forme de trois tautomères : C, E et Z. L'état d'équilibre peut être atteint soit lentement sans addition de catalyseur, soit rapidement par addition d'amine au milieu :



E C Z

Dans l'hexane, l'énolisation est presque totale (>95%). Les énols commencent à absorber dès 350 nm, tandis que la forme dicétonique (détectée en début d'énolisation) absorbe vers les courtes longueurs d'onde. La plupart des mesures réalisées en photolyse à éclairs concernent des solutions équilibrées dans l'hexane (environ 10^{-4}-10^{-5}M) en présence d'amine (tributylamine). Aucune modification du spectre à l'équilibre n'est observée par addition de ce catalyseur que nous utilisons pour atteindre avec certitude l'état d'équilibre. Rappelons aussi que le spectre ultraviolet d'une telle solution ne présente qu'un seul maximum d'absorption pour l'ensemble des énols vers 280 nm et qu'il n'est pas possible de séparer les domaines d'absorption relatifs à chacun d'entre eux. Nous nous sommes demandé s'il ne serait pas possible de perturber photochimiquement l'état d'équilibre entre les tautomères énoliques cis-trans et nous nous sommes adressé à la technique de photolyse à éclairs pour obtenir des données cinétiques en même temps que des renseignements sur les propriétés photochimiques de solutions équilibrées de dibenzoylacétate d'éthyle.

2. *Comportement du dibenzoylacétate d'éthyle en photolyse à éclairs*

L'excitation lumineuse d'une solution équilibrée de dibenzoylacétate d'éthyle fait apparaître entre 300 et 350 nm une intense absorption de lumière. Cette absorption n'est pas permanente et sa durée dépend de la nature du solvant et du catalyseur. Son intensité varie avec l'énergie lumineuse d'excitation et avec la longueur d'onde d'observation. Nous avons étudié en détail chacune de ces variables pour définir correctement l'origine et la nature de cette modification transitoire.

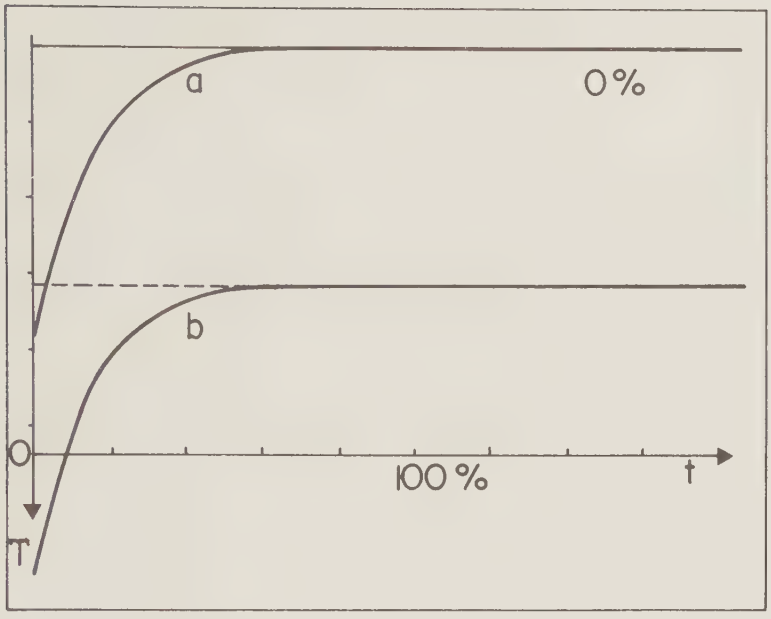


Figure 11 - Mise en évidence de la diminution rapide de la transmission d'une solution équilibrée de dibenzoylacétate d'éthyle dans l'hexane après excitation par un éclair lumineux de 500 J. Observation à 330 nm.
En abscisse : temps de balayage de l'oscilloscope - 1 division = 200 µs.
En ordonnée : tension proportionnelle à la transmission T.
Courbes a source de détection masquée
b source de détection fonctionnant

2.a Origine de la perturbation

Il faut savoir tout d'abord si l'absorption transitoire a bien une origine photochimique, puis connaître dans cette hypothèse quelle est, ou quelles sont les espèces qui absorbent l'énergie lumineuse d'excitation. La diminution de la transmission de la solution apparaît au moment du déclenchement de l'éclair de photolyse, comme l'indique la figure 11. Avec un balayage très rapide de l'oscilloscope (200 µs/div.) on obtient deux courbes : l'une (a), supérieure, correspond à un enregistrement, la source d'analyse étant masquée (il s'agit donc du parasite lumineux dû

à l'éclair de photolyse) et l'autre (b) mesure la variation d'absorption de la solution, la source de détection fonctionnant. En retranchant la courbe a de la courbe b on constate que la diminution de transmission apparaît dès le début de la brève irradiation de la solution. L'accroissement correspondant de densité optique est de 0,38.

Effet thermique

Nous avons pris soin de vérifier que l'origine de cette perturbation n'était pas thermique. Cela est possible par thermorégulation et par filtration de la lumière. La rapidité même avec laquelle on atteint le maximum d'absorption écarte l'hypothèse selon laquelle une élévation de température dans le milieu conduirait à un déplacement de l'état d'équilibre initial entre les tautomères. En effet, même à haute énergie, cet effet thermique reste faible et de toute façon il apparaît bien après l'absorption de la lumière par les produits.

La nature photochimique de la perturbation devient plus évidente quand on mesure le rendement en espèce transitoire en fonction de l'intensité de la lumière excitatrice qu'on peut faire varier soit en utilisant des filtres, soit en faisant varier l'énergie dissipée dans les condensateurs.

Effet de filtre - *Bande excitée* -

L'utilisation de solutions filtrantes dans la double enveloppe d'une cuve en quartz permet de faire varier la longueur d'onde d'excitation. Les figures 12 et 13 montrent les résultats de la filtration par l'acétone et le benzène en référence avec de l'eau pure pour une même énergie dissipée de 400 J. L'addition de faibles quantités d'acétone dans l'eau fait chuter très vite l'intensité de l'absorption transitoire. Elle est mesurée sur la figure 12 en transmission (a,b,c) ou en densité optique (a',b',c'). Elle s'annule pour un mélange à 10% acétone-eau. Comme l'acétone absorbe fortement entre 260 et 300 nm ($\lambda_{max} \sim$ 280 nm), on peut penser que les produits en solution absorbant dans cette gamme de longueurs d'onde (énols) sont les espèces excitées lors de la perturbation photochimique. Ceci se confirme en utilisant du benzène (figure 13) qui absorbe fortement entre 230 et 280 nm. Avec du benzène pur comme filtre, le rendement d'absorption est seulement cinq fois inférieur à celui obtenu avec de l'eau pure (courbes a' et c'). Si seule la forme dicétonique (λ_{max} = 245 nm) était à l'origine de la modification, ce rendement aurait dû pratiquement s'annuler, étant donné la coïncidence

des domaines d'absorption lumineuse. Avec une cuve en Pyrex filtrant les longueurs d'onde inférieures à 300 nm, le rendement est également quatre fois plus faible qu'en utilisant une cuve en quartz qui permet l'irradiation aux courtes longueurs d'onde.

L'absorption transitoire semble donc prendre son origine dans l'excitation lumineuse de composés absorbant vers les grandes longueurs d'onde, c'est-à-dire plus particulièrement les tautomères énoliques.

En début de cinétique d'énolisation non catalysée dans l'hexane, la forme dicétonique est prépondérante. Il est alors facile d'en étudier le comportement isolément et on constate que si l'énolisation est faible, la perturbation reste faible. Après équilibration, la variation de densité optique devient importante. Dans le diméthylsulfoxyde (5% d'énol), il est impossible d'observer une modification d'absorption et dans l'acétonitrile (15% d'énol) la modification transitoire est faible. Ces solvants en effet stabilisent la dicétone et empêchent une bonne excitation lumineuse du système par l'intermédiaire des énols.

Effet du rendement d'émission des lampes

La variation ΔD de densité optique à une longueur d'onde donnée augmente très vite avec l'énergie emmagasinée dans les condensateurs. Jusqu'à 500 J, cette variation est presque linéaire et à énergie plus élevée, l'évolution est plus rapide. Nous avons enregistré sur un même cliché (figure 14) les variations de ΔD entre 180 et 720 J pour le dibenzoylacétate d'éthyle dans l'hexane. En comparant la courbe de rendement d'émission lumineuse I_o des lampes en fonction de l'énergie W (figure 26; cf. partie expérimentale) avec celle de rendement en produit transitoire à cette même énergie W, nous constatons une bonne similitude d'évolution (figure 14 bis).

L'irradiation d'une solution équilibrée de dibenzoylacétate d'éthyle par un éclair provoque la formation d'une absorption de lumière entre 300 et 350 nm. Son origine est bien photochimique, comme le prouvent les effets de filtres et l'évolution de son rendement de formation, parallèlement à celle du rendement lumineux des lampes utilisées. La forme dicétonique n'est pas à l'origine de la modification transitoire de l'état de la solution, et la présence d'énols est indispensable à l'initiation du phénomène.

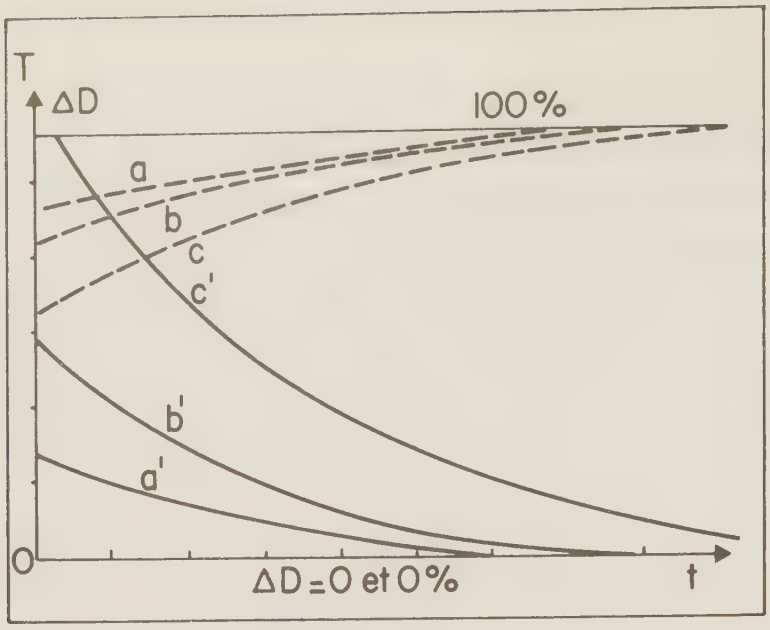


Figure 12 - Filtration de la lumière d'excitation par l'acétone et son effet sur le rendement en produit transitoire.
Conditions : λ = 330 nm ; W = 400 J ; dibenzoylacétate dans l'hexane en présence de tributylamine ; balayage : 50 ms/div. ; détection en transmission T (a,b,c) et en densité optique ΔD (a',b',c').
Filtres : eau pure (c et c') ; acétone-eau : 3% (b et b') et 6% (a et a').

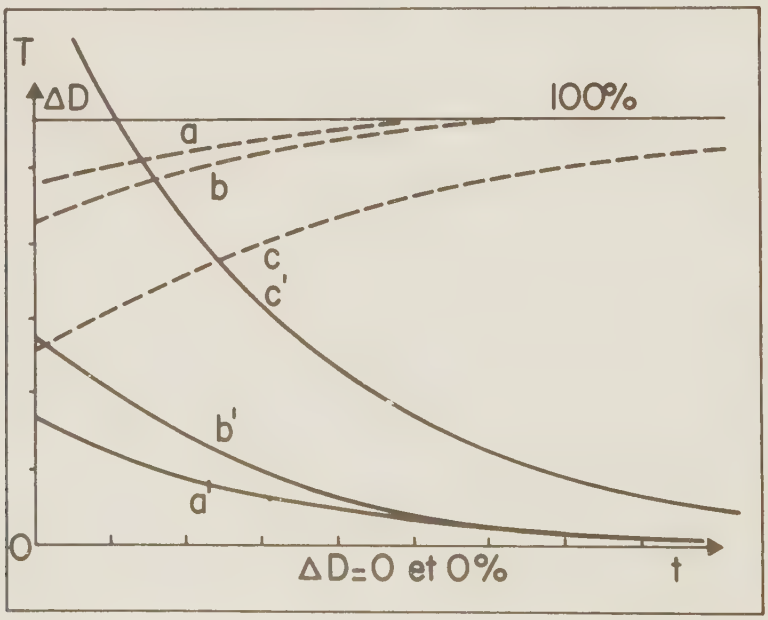


Figure 13 - Filtration de la lumière d'excitation par du benzène et son effet sur le rendement en produit transitoire.
Conditions : (cf. figure 12)
Filtres : eau pure (c et c') ; benzène-hexane 60% (b et b') ; benzène pur (a et a')

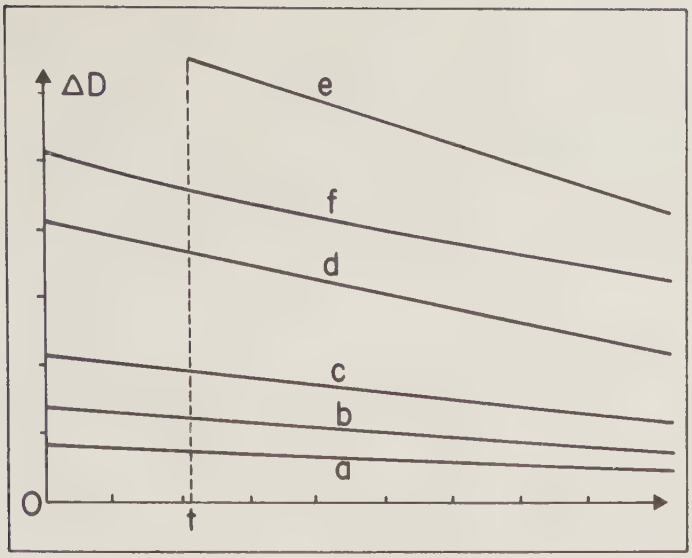


Figure 14 - Rendement en produit transitoire en fonction de l'énergie électrique W dissipée dans les lampes.

Conditions : Dibenzoylacétate d'éthyle en solution équilibrée dans l'hexane (trace de tributylamine).

λ = 330 nm ; 0,1 s/div. ; détection en densité optique ΔD (1 ou 2 volts/div.) ; énergie variable ($\frac{1}{2} CV^2$; C = 10 µF).

V(kV)	6	8	9	10	11	12
courbe	a	b	c	d	e	f (2V/div.)

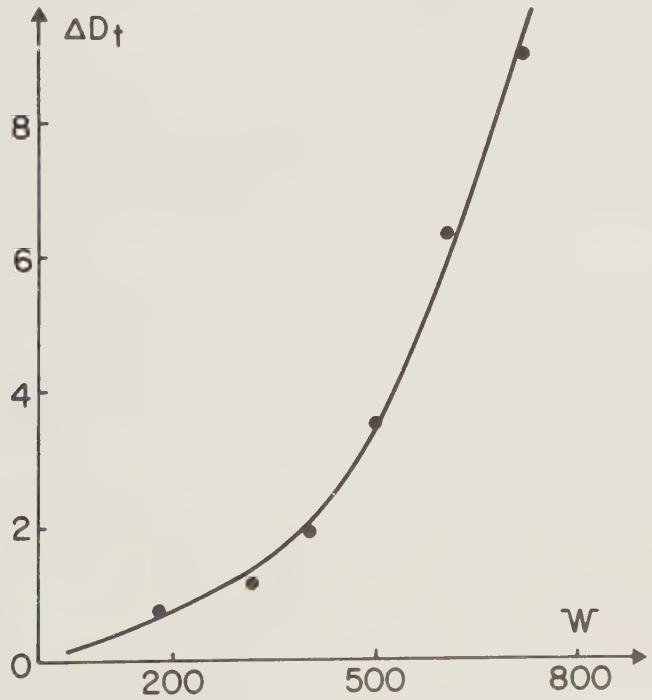


Figure 14 bis - Rendement en produit transitoire en fonction de l'énergie dissipée dans les lampes: ΔD_t en volts, W en joules, d'après les résultats de la figure 14.

2.b Cinétique de disparition de l'espèce formée

Dans l'hexane exempt de catalyseur, la solution revient en quelques secondes à la densité optique initiale. La présence d'une amine accélère ce déclin et la vitesse de la réaction dépend aussi du solvant utilisé.

Ordre de la réaction $\Delta D = f(t)$

Nous vérifions de plusieurs façons que la cinétique de retour à la transmission initiale est une réaction du premier ordre. Tout d'abord, à l'aide d'un calculateur analogique adapté à la sortie du photomultiplicateur on traite directement le logarithme de ΔD en fonction du temps. La droite obtenue (figure 15 ter) montre que ΔD décroît bien de façon exponentielle. Cette mesure instantanée recoupe les calculs que nous pouvons faire point par point, soit à partir de la transmission ($V = f(t)$), soit à partir de ΔD obtenue directement par ce même calculateur. Sur la figure 15 bis, nous donnons un exemple de calcul correspondant aux données de la figure 15.

Comme il est facile de faire varier avec l'énergie dissipée la concentration initiale en espèce transitoire (ou ΔD_o), on vérifie très rapidement que le temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$ est indépendant de ΔD_o (figure 16). On trouve que $\tau_{1/2} = 0{,}23$ s.

La cinétique de variation de ΔD suit donc une loi exponentielle $\Delta D_t = \Delta D_o e^{-kt}$ (k constante de vitesse) et ceci quels que soient le solvant utilisé et la longueur d'onde de mesure.

Catalyse de la cinétique

La vitesse de retour à l'état initial dépend de la nature du solvant, et la tributylamine catalyse la réaction thermique.

- Effet du solvant -

Nous avons comparé dans différents solvants (séchés préalablement) et en l'absence d'amine, les constantes de vitesse de retour à la transmission initiale. En milieu aprotique apolaire, les décroissances exponentielles sont lente et elles deviennent plus rapides en milieu hydroxylé. C'est ainsi que dans l'hexane ou l'heptane, les temps de demi-réactions $\tau_{1/2}$ sont de l'ordre de la minute, tandis que dans l'éthanol absolu, la moitié de l'absorption initiale a disparu en trois millisecondes. On trouve aussi, respectivement $\tau_{1/2} = 100$ ms et 0,7s dans l'acétonitrile et le benzène. Ces valeurs de temps de demi-réaction sont valables pour des solvants convenablement séchés, la présence

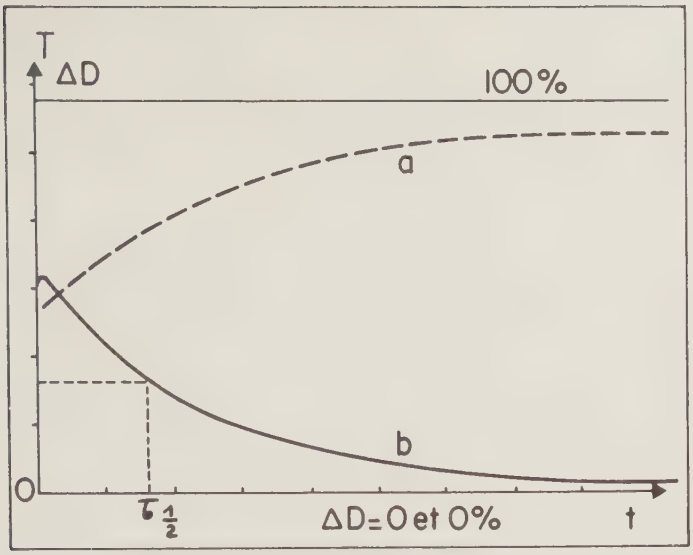


Figure 15 - Détermination de l'ordre de la cinétique de décroissance de la variation ΔD de densité optique causée par l'excitation lumineuse d'une solution de dibenzoylacétate d'éthyle dans l'hexane en présence de tributylamine. Conditions - W = 500 J ; 0,2 s/div. ; λ = 330 nm . Détection en transmission T(a) et en densité optique ΔD (b).

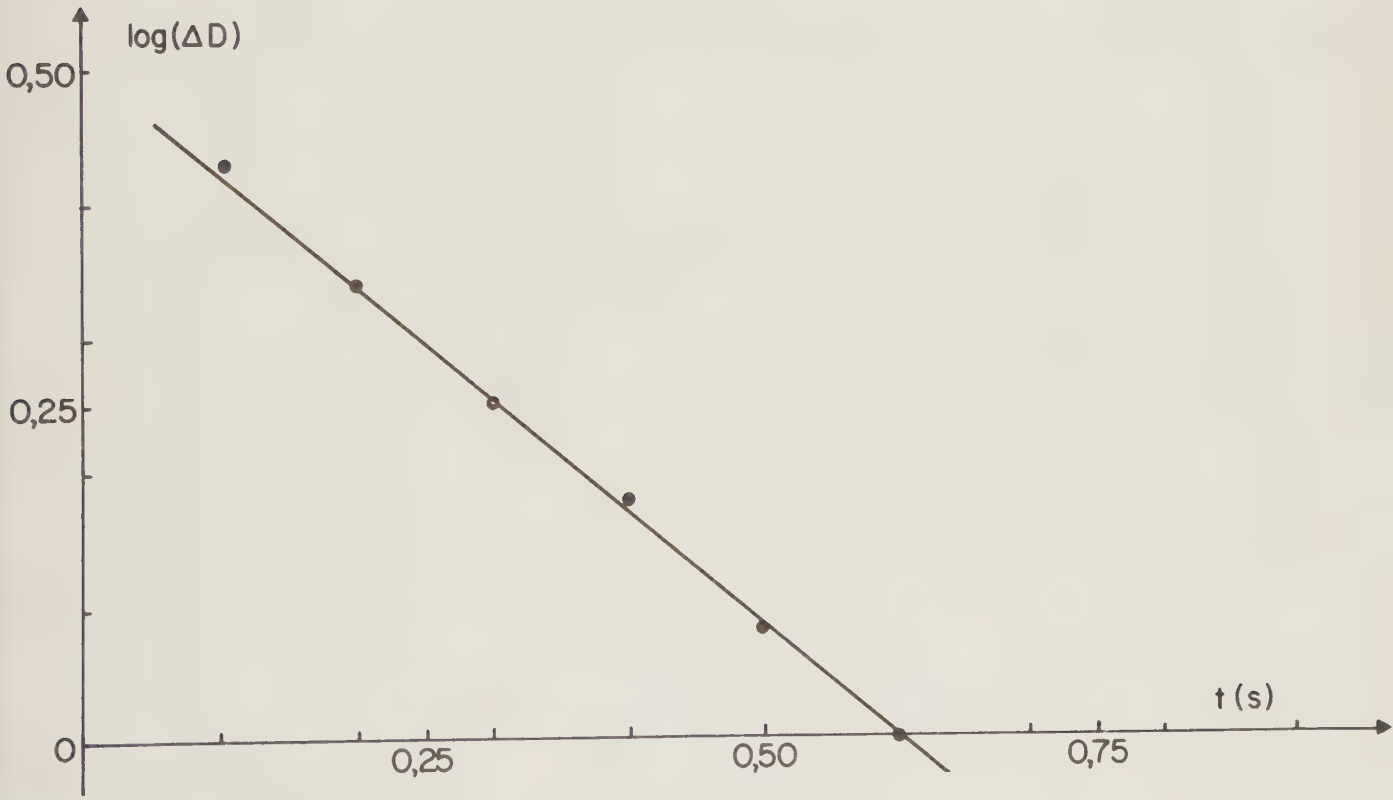


Figure 15 bis - Variation de $\log_{10}(\Delta D)$ en fonction du temps calculée d'après les mesures de la figure 15.

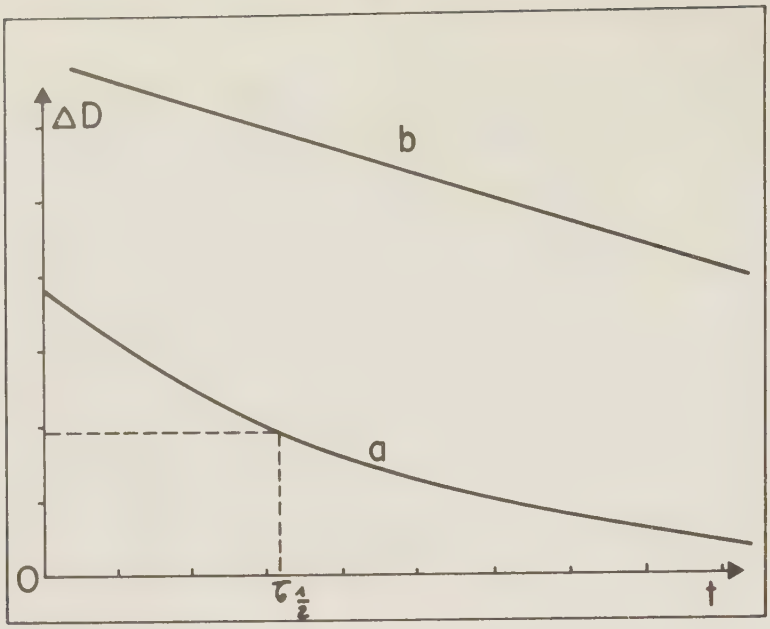


Figure 15 ter - Cinétique du premier ordre $\Delta D = \Delta D_0 e^{-kt}$ (a) et Log (ΔD) =f(t) (b).
Conditions - Les mêmes que figure 15 mais avec 0,1 s/div. ($\tau_{1/2}$ = 0,32s).

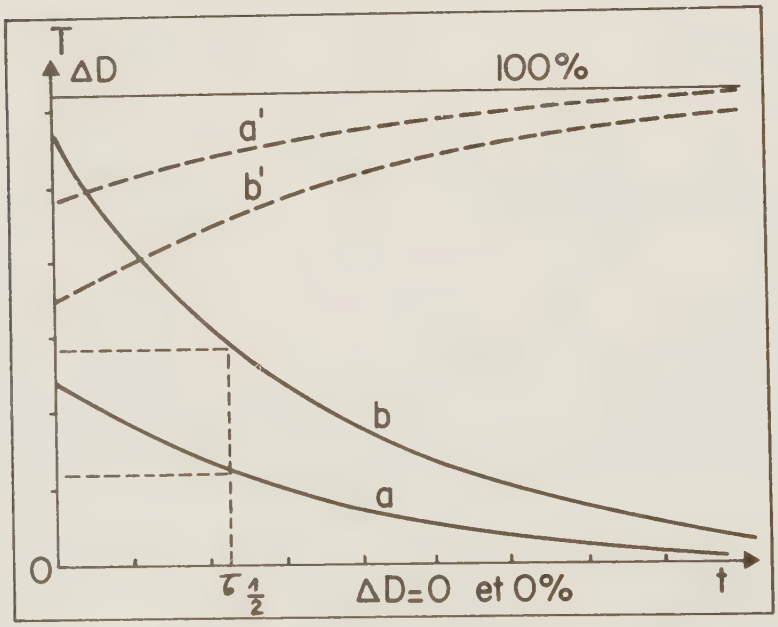


Figure 16 - Cinétique du premier ordre $\Delta D = \Delta D_0 e^{-kt}$: le temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$ est indépendant de la concentration initiale.
Conditions - dibenzoylacétate d'éthyle dans l'hexane en présence de tributylamine ; λ = 330 nm ; 0,1s/div. ; détection en transmission T (a' et b') et en densité optique ΔD (a et b) ; W = 320 J (a et a') et W = 450 J (b et b').

d'eau accélérant le déclin. On constate donc que la stabilité de l'espèce intermédiaire est plus grande en milieu de faible polarité qu'en milieu hydroxylé (alcools) ou polaire (acétonitrile).

-Catalyse par une amine -

Dans l'hexane ou l'heptane, l'addition de quantités croissantes de tributylamine augmente la vitesse de la réaction. Pour des concentrations en amine très supérieures à celle du dibenzoylacétate, l'intensité de l'absorption transitoire est faible, à cause de la compétition entre sa formation et son rapide déclin.

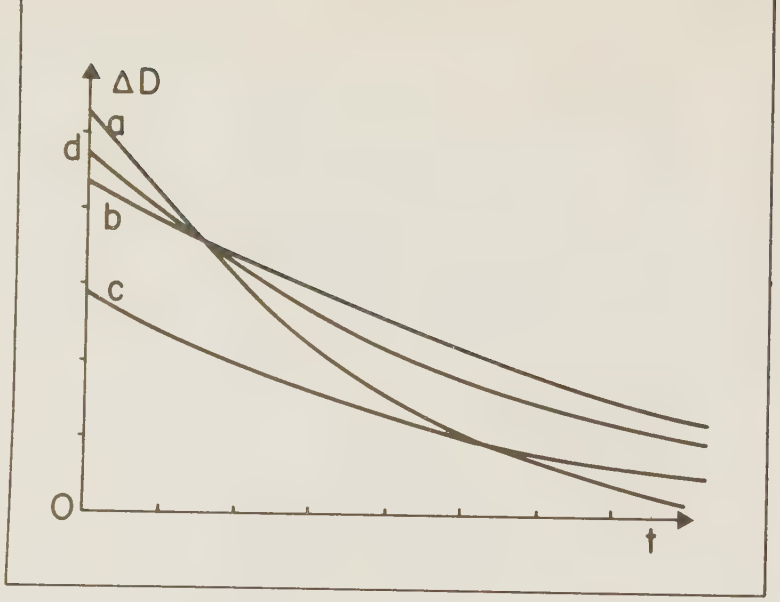
Dans une gamme où la précision des mesures est bonne, on montre que les constantes de vitesse calculées varient linéairement avec la concentration C_B en amine ajoutée au solvant. C'est ce que nous indiquent les courbes tracées sur les figures 17. Dans un domaine assez large de concentration (10^{-4} - 10^{-3}M) en tributylamine, on constate que $k \sim k' \times C_B$ (figure 17 bis).

En réalisant les cinétiques dans l'hexane pour des concentrations C_B en tributylamine variables, on détermine, à partir des courbes $\Delta D = f(t)$ (pour une concentration globale en dibenzoylacétate constante), l'expression :

$$k = k'C_B + k_o = 14{,}2 \times 10^3 \, C_B + 0{,}10$$

(s^{-1})

Cette expression est valable pour des valeurs de C_B comprises entre 10^{-3} et 10^{-5}M. Lorsque k_o est négligeable devant le produit $k'C_B$ (C_B compris entre 10^{-4} et 10^{-3}M), la constante de vitesse de déclin k de l'absorption transitoire est pratiquement proportionnelle à la concentration en tributylamine. La valeur de k_o devrait correspondre à la valeur de k en l'absence d'amine. On la trouve en fait environ quatre fois supérieure à celle déterminée directement en l'absence de base (k_o extrapolée: 0,10 s^{-1}, k_o calculée pour $C_B = 0$: 0,023 s^{-1}). Cette différence provient à la fois de la précision des calculs et de la reproductibilité des mesures pour des balayages en temps plus longs que la seconde. Il n'est pas exclu également que pour des cinétiques durant quelques minutes, des effets thermiques (externes ou internes) ne viennent perturber les mesures lorsque l'on opère à haute énergie d'irradiation. D'autre part, l'estimation de k_o à partir des variations de k avec C_B est peu précise et cette ordonnée à l'origine est une valeur très approchée, d'autant plus qu'aux faibles



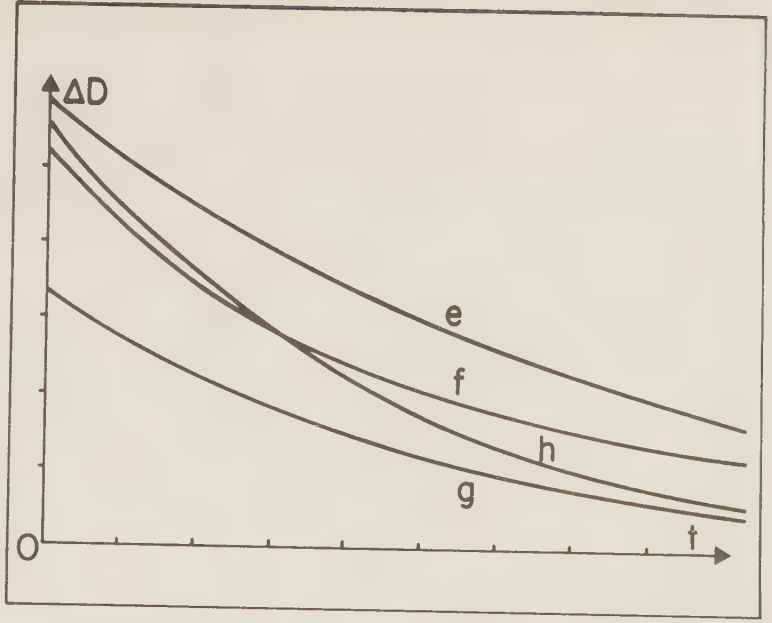


Figure 17 - Etude de la cinétique de décroissance de densité optique dans le temps, en fonction de la concentration en tributylamine.

Conditions : Dibenzoylacétate d'éthyle en solution dans l'hexane ; = 330 n= ; W = 500 à 700 J; concentrations en tributylamine C_B variables (10^{-3} à 10^{-5}M).

C_B	courbe	balayage ms/div.	$\tau_{1/2}$(s)	$k = \frac{0,7}{\tau_{1/2}}$ (s^{-1})
$x_o = 10^{-3}$M	a	20	0,050	14
$0,5X_o$	b	20	0,095	7,35
$0,25X_o$	c	50	0,175	4
$0,125X_o$	d	100	0,330	2,1
$0,0625X_o$	e	100	0,580	1,20
$0,0312X_o$	f	200	0,820	0,85
$0,0156X_o$	g	500	1,750	0,392
$0,0078X_o$	h	1000	3,4	0,203
0	-	-	30	$k_o = 0,023$

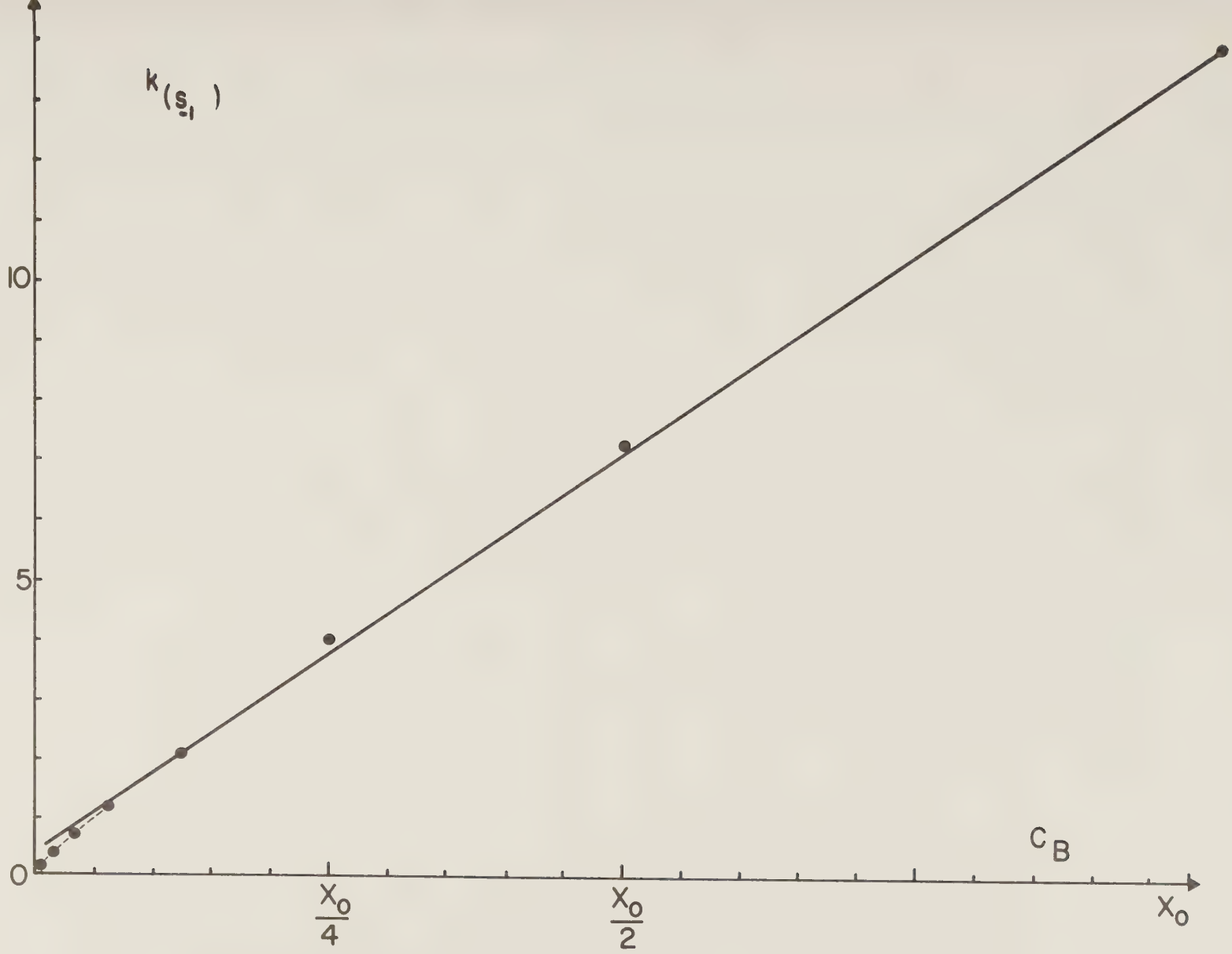


Figure 17 bis - Variations de la constante de vitesse de déclin k (en s^{-1}) avec la concentration C_B en tributylamine ($X_o = 10^{-3}M$) pour une solution de dibenzoylacétate d'éthyle dans l'hexane (cf. figure 17).

valeurs de C_B ($<10^{-5}$M) la linéarité n'est plus exactement respectée. Le fait que la valeur extrapolée soit plus forte que la valeur en solvant pur est néanmoins indicatif de l'absence de catalyseur dans ces dernières conditions.

2.c Spectre d'absorption transitoire

En mesurant à différentes longueurs d'onde et à une même énergie la valeur de ΔD_o (ou ΔD_t à un même instant), on détermine le spectre de l'espèce intermédiaire point par point. C'est ainsi que dans l'hexane ΔD_o est nul à 300 et à 370 nm et devient maximum à 325 nm (figure 18). La position de ce maximum d'absorption est décalée vers les grandes longueurs d'onde par rapport au spectre de la solution équilibrée (λ_{max} = 280 nm) et correspond à l'absorption soit d'une nouvelle espèce chimique instable, soit à l'augmentation transitoire de la concentration en l'une des espèces initialement présente à l'équilibre (figure 18 bis).

A grande longueur d'onde (λ > 370 nm), aucune modification de la transmission de la solution n'est observée. Vers les plus basses longueurs d'onde (λ < 300 nm), l'absorption des produits de départ limite l'analyse du phénomène, même à faible concentration. Il devrait être possible en effet d'observer simultanément l'apparition d'une absorption et la disparition du (ou des) produit(s) de départ à l'origine de la modification transitoire. Nous verrons que nous pourrons mettre en évidence ce phénomène dans le cas d'un composé homologue (vide infra). Nous sommes donc amenés à attribuer l'absorption transitoire à l'énol dont la proportion à l'équilibre est la plus faible, c'est-à-dire l'énol symétrique E. Ce dernier est d'ailleurs plus conjugué que l'énol Z et un maximum à 325 nm est parfaitement compatible avec sa structure, alors que l'énol Z présenterait un maximum vers 280 nm. Remarquons que nous avons relevé dans le chapitre II que le proton énolique du tautomère E résonnait à champ nettement plus faible (17 ppm) que celui du tautomère Z (13 ppm). Les valeurs mesurées en UV et en RMN pour le tautomère E indiquent donc bien qu'il est le siège d'une plus grande délocalisation électronique.

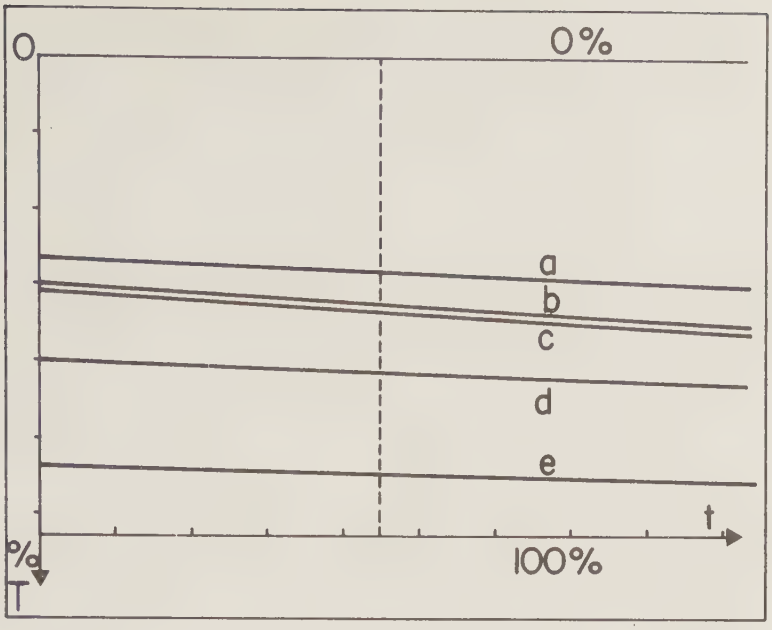
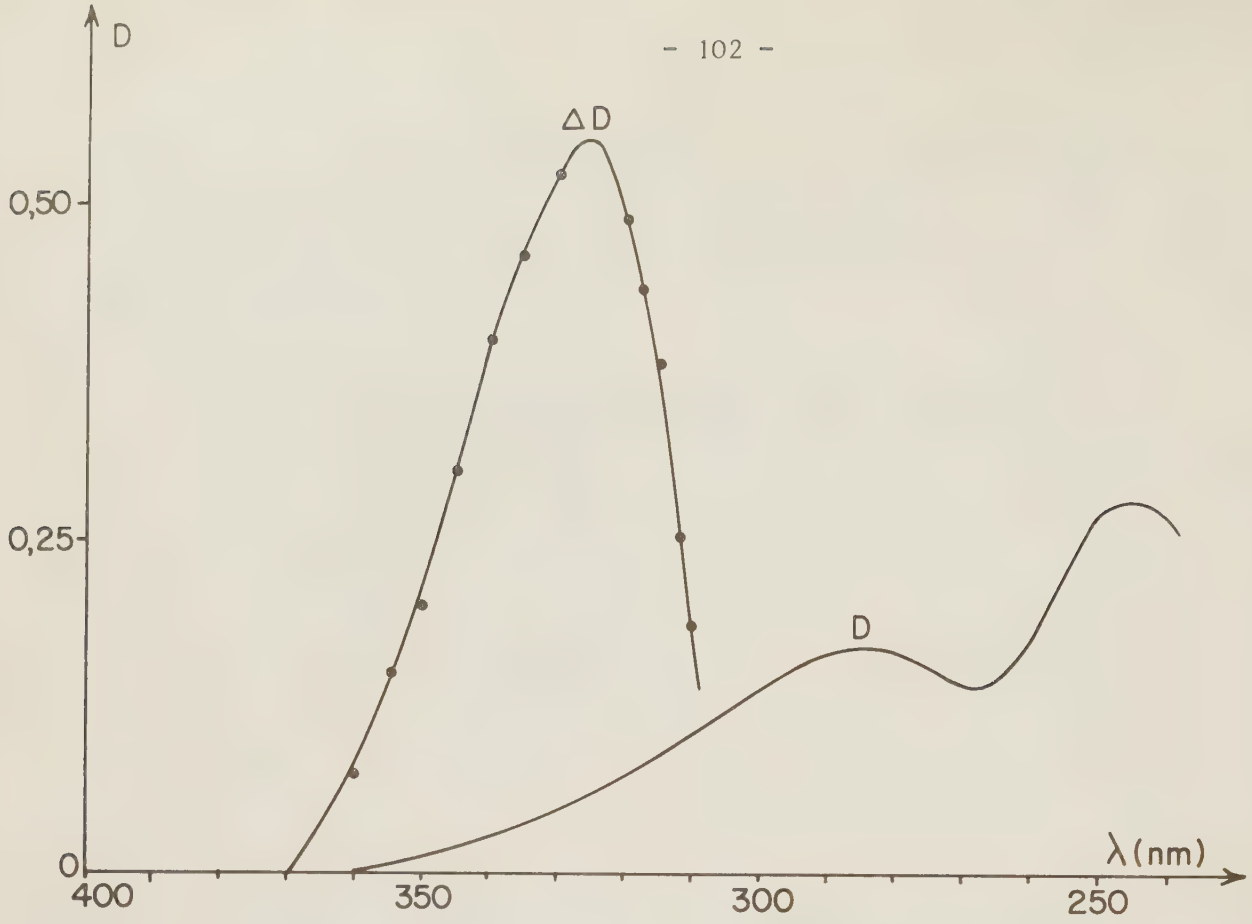


Figure 18 - Variation de la transmission T avec la longueur d'onde de détection à énergie d'irradiation constante.

Conditions - Dibenzoylacétate d'éthyle dans l'hexane en présence d'amine ; W = 500 J ; x_o = (0%-100%) = 6,4 V ; 10 ms/div. ; 1 = 20 cm.

Calcul de la variation ΔD_t(t = 45 ms) à différentes longueurs d'onde :

λ_{nm}	320	330	340	350	360
courbe	b	a	c(∿b)	d	e
x(volts)à 45 ms	3,30	2,85	3,30	4,15	5,5
log x	0,518	0,455	0,518	0,678	0,740
$\Delta D_t = \log \frac{6,4}{x}$	0,288	0,351	0,288	0,128	0,046



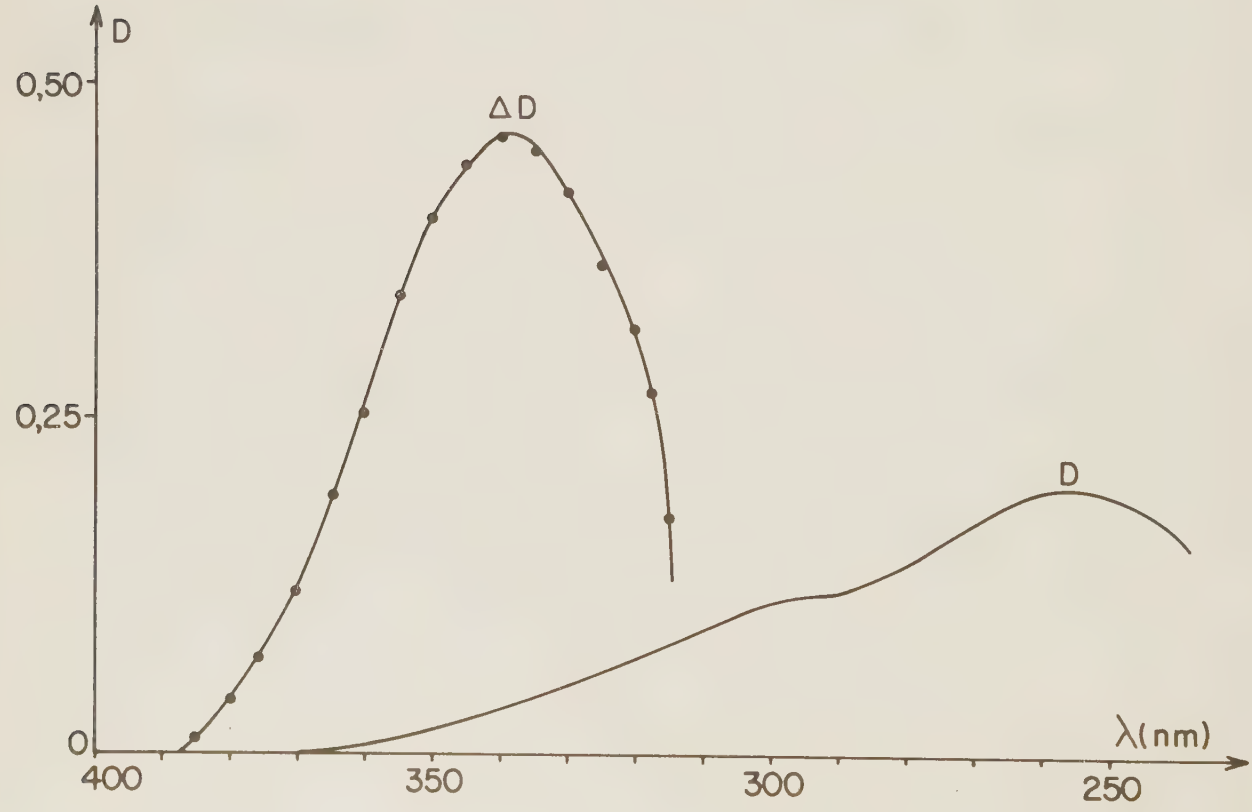


Figure 18 bis - Spectres de solutions équilibrées ($D = f(\lambda)$; $l = 1$ cm) et spectres transitoires ($\Delta D_t = f(\lambda)$; $l = 20$ cm ; $W = 500$ J ; $t = 10$ ms) pour deux diaroylacétates d'éthyle $(ArCO)_2CHCO_2Et$ en solution dans l'hexane et en présence de tributylamine.

- courbes supérieures $Ar = C_6H_5$
- courbes inférieures $Ar = p\text{-}NO_2C_6H_4$

2.d Nature de l'état excité intermédiaire

La perturbation produite par un éclair lumineux sur la solution équilibrée de dibenzoylacétate a probablement pour origine l'état excité singulet des énols, et non pas leur état triplet excité.

En effet, aucune espèce transitoire de très courte durée qui puisse être attribuée à un état triplet intermédiaire n'a pu être détectée entre 400 et 600 nm dans des conditions d'étude favorables à son observation (désoxygénation poussée, solvants). D'autre part, la présence d'oxygène ou de pipérylène, connus comme étant de bons inhibiteurs de triplets, ne modifie pas les rendements en produits transitoires. Ceci coïncide d'ailleurs avec le fait que la forme dicarbonylée n'est pas à l'origine de la perturbation. On sait en effet que, dans la plupart des cas les composés carbonylés réagissent par l'intermédiaire de leurs états triplets: photoréduction de la benzophénone, photoénolisation des benzophénones substituées. Remarquons cependant que ces arguments ne constituent pas des preuves absolues, la durée de vie des états triplet étant parfois très courte (nanoseconde), comme on a pu le constater pour des cétones aromatiques étudiées avec des appareils de très haute résolution (49).

Dans un solvant où l'énolisation est forte, l'excitation sélective des énols du dibenzoylacétate d'éthyle provoque une augmentation de l'absorption de la solution dont le maximum se situe vers 300 nm. La perturbation apparaît au moment de l'éclair et le retour à la transmission initiale suit une loi exponentielle $\Delta D_t = \Delta D_o \, e^{-kt}$. L'addition de tributylamine accélère ce déclin et, dans un domaine de concentration en base de 10^{-4} à 10^{-3}M, on peut écrire que $k \sim k'C_B$. Cette cinétique du premier ordre correspond au rétablissement de l'état d'équilibre du système. On constate en effet que la solution retourne après chaque irradiation à la transparence initiale. Les résultats de l'étude en milieu apolaire, la catalyse basique du déclin, la sélectivité de l'excitation et la position du maximum d'absorption nous conduisent à suggérer que la diminution de la transmission de la solution est liée à l'augmentation transitoire de la proportion en l'un des tautomères énoliques préexistant dans le milieu. Dans ce cas, il ne peut s'agir que de l'énol E de plus faible stabilité thermique que son isomère Z et pour lequel on attend une absorption à plus grande longueur d'onde.

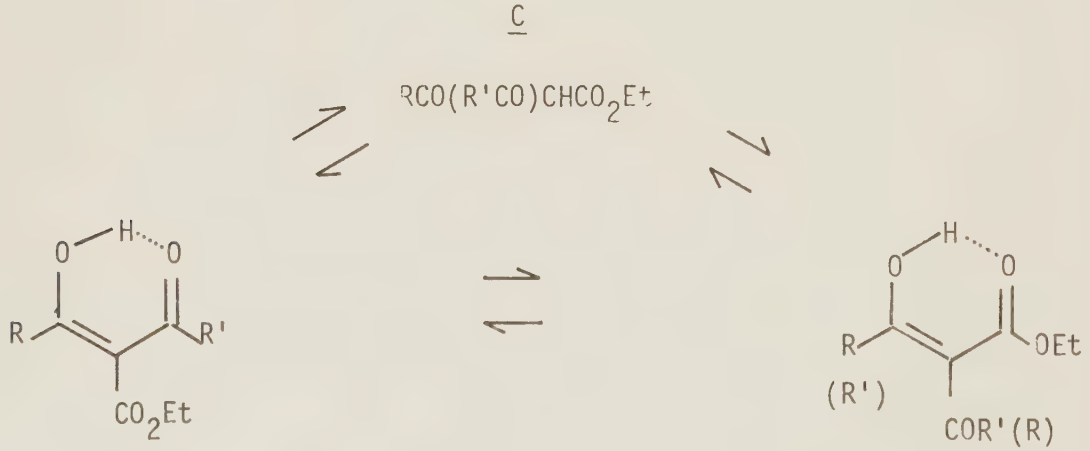
Cette mise en évidence est originale et nous ne connaissons pas d'études en photolyse à éclairs faisant apparaître une interconversion entre tautomères énoliques d'une même molécule. Il reste à généraliser cette observation et à comparer le cas du dibenzoylacétate à des composés apparentés.

3. *Influence des substituants : comportement des dérivés substitués en para sur les radicaux phényle du dibenzoylacétate d'éthyle*

. *Etat d'équilibre thermodynamique de diaroylacétates d'éthyle :*

p-XC$_6$H$_4$CO(p-YC$_6$H$_4$CO)CHCO$_2$Et

Nous avons montré que les diaroylacétates d'éthyle étaient caractérisés par l'existence en solutions équilibrées de plusieurs tautomères énoliques. Les uns (type E) correspondent à l'engagement des deux carbonyles cétoniques dans la chélation et les autres (type Z) à celui d'un carbonyle cétonique et du carbonyle ester. Le degré d'énolisation de ces β-dicétoesters dépend de la nature des substituants et du solvant utilisé. C'est ainsi que le di-(*para*-nitrobenzoyl)acétate d'éthyle est énolisé à 100% en milieu peu polaire.



type E type Z

avec R = p-XC$_6$H$_4$ et R' = p-YC$_6$H$_4$; Z% > E%.

Les spectres ultraviolets des solutions équilibrées ont même allure générale : une bande large allant jusqu'à 350 nm caractéristique des énols ($\lambda_{max} \sim$ 300-280 nm) et vers 245 nm un deuxième maximum d'absorption dû à la fois aux énols et à la forme dicétonique. Les absorptions relatives à chacun des tautomères énoliques ne peuvent être séparées. On peut cependant s'attendre à trouver, pour les structures de type E, un maximum d'absorption à plus grande longueur d'onde que pour celles de type Z.

. *Comportement des diaroylacétates d'éthyle en photolyse à éclairs.*

L'examen en photolyse à éclairs du comportement de diaroylacétates d'éthyle (symétriques ou non) conduit aux mêmes observations que pour le dibenzoylacétate d'éthyle. Par excitation lumineuse de solutions équilibrées en milieu peu polaire (favorisant l'énolisation), il apparaît vers les grandes longueurs d'onde (300 nm < λ < 400 nm) une diminution de la transmission de la solution. Cette augmentation de densité optique commence pendant l'éclair et atteint très vite sa valeur maximum ΔD_o (en 50 µs). Dans l'hexane le retour à la densité optique initiale de la solution se fait selon une loi exponentielle $\Delta D_t = \Delta D_o \, e^{-kt}$. Ce déclin est également accéléré par addition de tributylamine. Ces β-dicétoesters ont donc un comportement analogue au premier composé de la série, le dibenzoylacétate d'éthyle. Cependant, des éléments nouveaux apparaissent pour confirmer les premières hypothèses. Ils concernent le rendement d'excitation des espèces en équilibre et la position du maximum d'absorption en fonction de la nature des substituants X et Y.

Rendement d'excitation en fonction de la nature des substituants

Bande d'excitation

Nous avons suggéré pour le dibenzoylacétate que l'origine de la perturbation était l'excitation sélective des énols, la forme dicétonique n'intervenant pas dans le phénomène. Nous avons choisi pour vérifier cette suggestion deux types de substituants X et Y, les uns stabilisant la forme dicétonique à 100% (X = Y = OMe) et les autres énolisant complètement le dicétoester (X = Y = NO_2).

Une solution de di-(*para*-méthoxybenzoyl)acétate d'éthyle non équilibrée (100% de cétone), examinée dans les conditions expérimentales déjà signalées (solvant : hexane, excitation brève et intense, détection entre 300 et 400 nm), ne donne naissance à aucune absorption à grande longueur d'onde. L'absence de formes énoliques dans la solution annule donc le phénomène transitoire. L'addition d'une trace de tributylamine au milieu énolise légèrement la dicétone et permet de mettre en évidence l'absorption à grande longueur d'onde, caractéristique du dibenzoylacétate d'éthyle et de ses dérivés substitués en *para* sur les phényles.

Inversement, une solution équilibrée de di-(*para*-nitrobenzoyl) acétate d'éthyle dans l'hexane (100% d'énol) donne,sans addition de tributylamine, une absorption au-delà de 300 nm. Nous **savons**, grâce à la résonance magnétique nucléaire, que ce composé est énolisé à 100% en milieu peu polaire ($CDCl_3$). Nous en déduisons que la présence d'une forme dicétonique n'est pas indispensable à la mise en évidence du phénomène étudié.

L'étude de ces deux β-dicétoesters vient donc appuyer les conclusions du paragraphe précédent en ce qui concerne la sélectivité de l'excitation des énols pour initier la perturbation de l'état d'équilibre de la solution. Les seules espèces participant à la modification transitoire semblent donc être les énols présents dans des solutions équilibrées.

Maximum d'absorption en fonction des substituants X et Y

L'allure des spectres transitoires obtenus varie d'un diaroyl-acétate à l'autre (figure 18 bis). D'une façon générale, on constate que lorsqu'on augmente la conjugaison dans les structures E, le maximum de ΔD se déplace légèrement vers les grandes longueurs d'ondes (tableau ci-dessous). C'est ainsi que le di-(*para*-nitrobenzoyl)acétate d'éthyle présente un maximum de ΔD à 340 nm.

X	NO_2	Cl	OMe	H	H
Y	NO_2	Cl	OMe	Cl	H
λ_{max} (ΔD) nm.	340	330	345	330	325

L'absorption de lumière entre 330 et 360 nm est compatible avec l'augmentation transitoire de la concentration en une espèce de structure voisine du dibenzoylméthane et de ses dérivés substitués en *para* sur les phényles qui présentent leur maximum d'absorption autour de 355 nm (52). Les énols E ne s'en distinguent en effet que par la substitution d'un hydrogène en α des carbonyles par un groupement carbéthoxy. De la même façon, les tautomères Z ont une structure voisine du benzoylacétate d'éthyle et de ses dérivés substitués en *para* sur les phényles. Leur maximum d'absorption se situe à 280 nm et nous pouvons prévoir par substitution d'un hydrogène en α des carbonyles par un radical benzoyle, une absorption entre 280 et 300 nm pour les tautomères de type Z.

L'examen d'une série de diaroylacétates d'éthyle homologues du dibenzoylacétate d'éthyle conduit à confirmer l'hypothèse d'une excitation sélective des énols et met en évidence l'influence des substituants sur la position du maximum de variation de densité optique ΔD avec la longueur d'onde. Une valeur ΔD maximum vers 330 à 350 nm correspond à une structure E voisine du dibenzoylméthane (λ_{max} = 355 nm). On constate également que la présence de substituants X et Y augmentant la conjugaison dans les énols, conduit à un déplacement de l'absorption de lumière vers les grandes longueurs d'onde.

Nous avons pensé cependant qu'il était nécessaire de tenter de généraliser cette étude en examinant successivement l'exactitude des conclusions auxquelles nous sommes parvenus jusqu'à présent :

- absorption de lumière à grande longueur d'onde liée directement aux énols en équilibre, c'est-à-dire liée à la coexistence d'au moins deux énols de stabilités thermiques différentes et pour lesquels on peut prévoir des absorptions ultraviolettes différentes;

- recherche d'un diaroylacétate d'éthyle présentant une absorption de lumière nettement décalée vers les grandes longueurs d'onde par augmentation de la conjugaison dans les structures de type E.

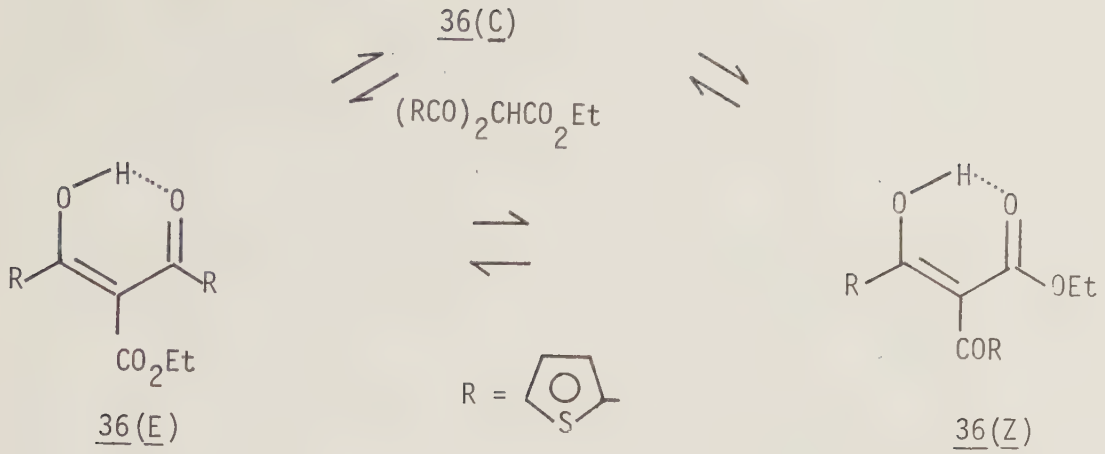
Nous examinerons pour ce faire le cas de composés énolisables présentant soit un seul tautomère énolique (β-dicétones, β-cétoesters), soit au moins deux énols : triacylméthanes et dithénoylacétate d'éthyle chez lequel la présence d'un atome de soufre devrait augmenter l'énergie de conjugaison.

. Perturbation photochimique de l'équilibre énol-énol du dithénoylacétate d'éthyle

Il était intéressant de trouver un diaroylacétate d'éthyle qui permette à la fois l'observation de la disparition de l'un des tautomères et la formation de l'autre tautomère énolique, et ceci entre 300 et 400 nm. Le dithénoylacétate d'éthyle 36 convenait particulièrement bien à de telles recherches. La présence de radicaux thénoyle augmentant la conjugaison dans les énols, on pouvait prévoir une absorption transitoire de lumière décalée vers les grandes longueurs d'onde. Le choix d'un solvant apolaire aprotique, augmentant la durée du phénomène, devait également nous permettre de vérifier l'ensemble de nos résultats par d'autres techniques.

1. Etat d'équilibre thermodynamique du dithénoylacétate d'éthyle

Ce β-dicétoester s'énolise très lentement et le tautomère dicétonique est en général le plus abondant. Après trois semaines d'équilibration, on détecte par RMN, 20% d'énol Z dans le deutériochloroforme. Le tautomère E est en trop faible quantité pour être détecté. Dans le tétrachlorure de carbone, la trop faible solubilité du produit ne permet que l'emploi des spectroscopies infrarouge et ultraviolette : entre 1800 et 1600 cm^{-1} on peut mettre à profit les absorptions caractéristiques des bandes carbonyle des différents tautomères C,E et Z. En ultraviolet, les maximums d'absorption caractéristiques des énols et de la forme dicétonique sont décalés vers les grandes longueurs d'onde par rapport aux diaroylacétates décrits précédemment. En milieu apolaire (hexane, tétrachlorure de carbone), où l'énolisation est assez forte, on observe deux épaulements vers 360 et 320 nm qu'on attribue aux énols, et deux maximums à 290 et 260 nm, dus à l'absorption des différents tautomères. En milieu polaire ou en solution non équilibrée (100% de cétone), les deux épaulements n'apparaissent pas. Grâce à l'allure générale de ce spectre ultraviolet, on peut déjà prévoir que l'étude du comportement général des diaroylacétates sera facilitée avec le dithénoylacétate. En effet, les espèces en présence possèdent des absorptions à plus grande longueur d'onde et mieux séparées. Nous décrirons l'étude complète par photolyse à éclairs qui a conduit à trouver les conditions opératoires indispensables pour une étude en irradiation continue et une détection en spectrophotométrie ultraviolette et infrarouge.



2. *Etude du dithénoylacétate d'éthyle par photolyse à éclairs*

Cette étude concerne des solutions équilibrées deux semaines dans deux solvants de faible polarité : l'hexane et le tétrachlorure de carbone. L'énolisation est suffisamment importante pour permettre une bonne absorption de lumière par les énols en équilibre dans la solution.

Comme pour le dibenzoylacétate d'éthyle, il apparaît vers 350 nm, une absorption de lumière pendant l'éclair d'excitation. L'intensité de cette absorption dépend de l'énergie dissipée dans les lampes (figures 19 et 19 bis).

On constate qu'une solution non équilibrée (100% de cétone) ne donne naissance à aucune modification de l'absorption. Une éventuelle photoréduction par le solvant ou une photoénolisation de la forme dicarbonylée peut donc être écartée.

. *Spectre d'absorption transitoire*

Lorsque l'on excite, sous une forte intensité lumineuse, une solution équilibrée de dithénoylacétate d'éthyle dans l'hexane, on observe, on fonction de la longueur d'onde de détection, deux types de phénomènes (figure 20). A courte longueur d'onde ($\lambda < 330$ nm), il se produit pendant l'éclair une rapide diminution de la densité optique (figure 21), tandis qu'il y a augmentation de la densité optique vers 360 nm ($\Delta D > 0$). Il est donc possible dans le cas du dithénoylacétate d'éthyle, de mettre en évidence l'interconversion des deux énols : celui qui absorbe à courte longueur d'onde qui est le plus stable thermiquement, voit sa concentration diminuer, tandis que simultanément, celle de l'autre énol augmente, comme le montre l'accroissement de densité optique vers le grandes longueurs d'onde avec un

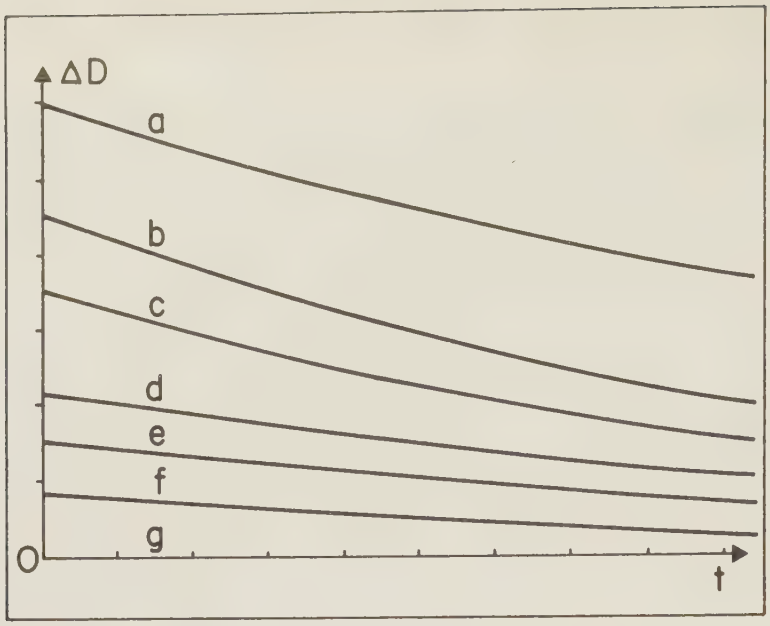


Figure 19 - Variation de l'intensité de l'absorption lumineuse avec l'énergie W dissipée dans les condensateurs, pour le dithénoylacétate d'éthyle en solution dans l'hexane.

Conditions : λ = 360 nm ; 1s/div. ; 1 V/div. ; détection en densité optique ΔD.

Courbes	a	b	c	d	e	f	g
W	720 J	605 J	500 J	405 J	320 J	180 J	0 J

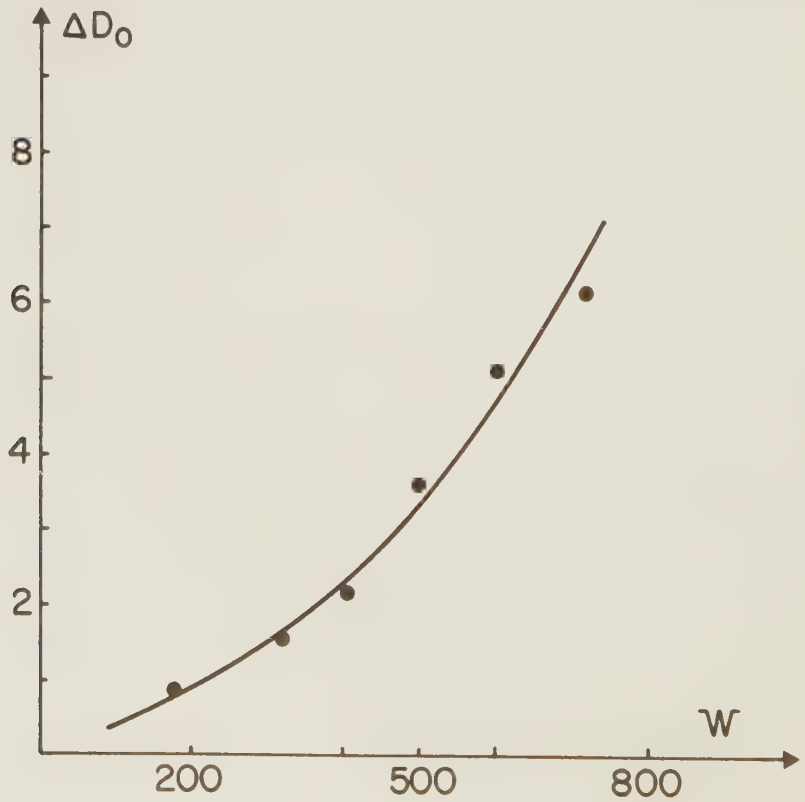
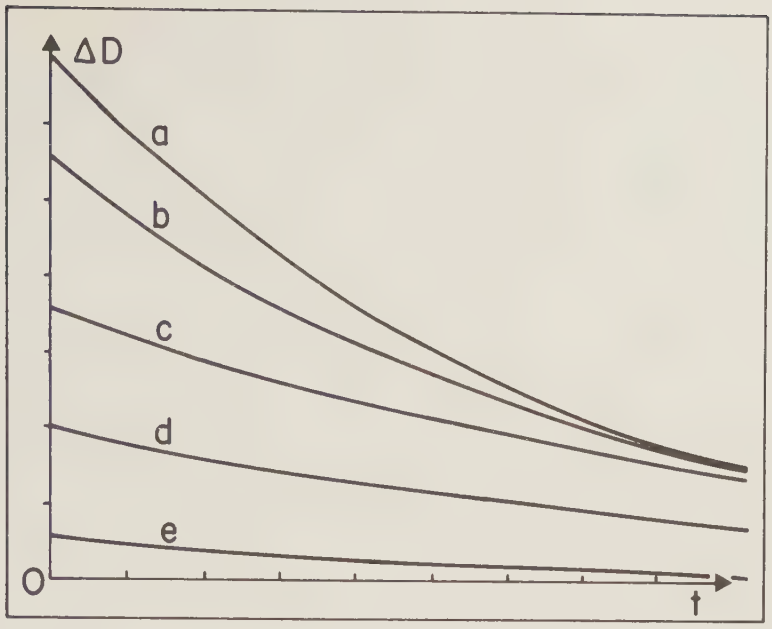


Figure 19 bis - Variations $\Delta D_{t=0}$ avec l'énergie W (en joules) pour une solution de dithénoylacétate d'éthyle dans l'hexane, d'après les résultats obtenus figure 19 .



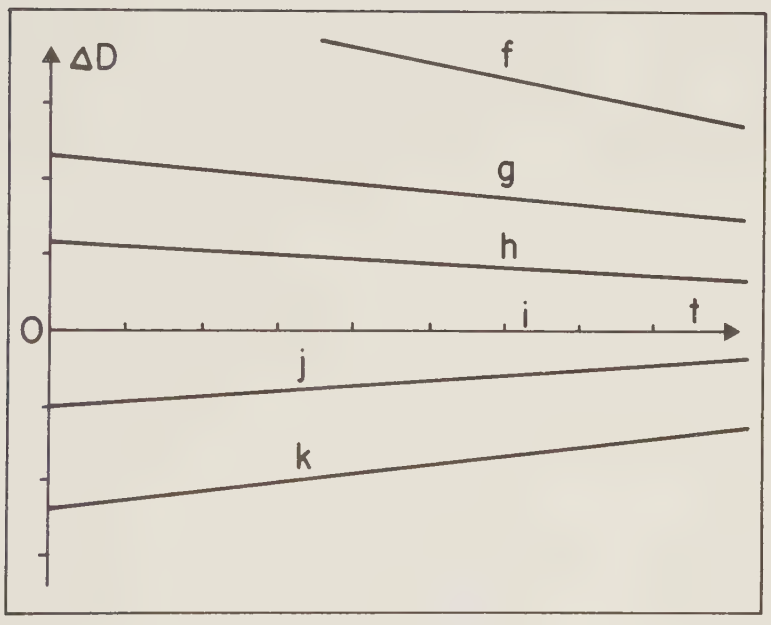


Figure 20 - Variation transitoire de l'absorption d'une solution de dithénoylacétat d'éthyle dans l'hexane à différentes longueurs d'onde de détection.
Conditions - W = 500 J ; 0,5 s/div. ; λ variable ; détection en densité optique ΔD.

courbe	a	b	c	d	e	f(∿a)	g	h	i	j	k
$\lambda_{(nm)}$	370	380	390	395	400	350	340	335	330	325	305
$\Delta D_{t=0}$	7	5,6	3,6	2	0,55	7	2,3	1,2	0	- 1	- 2,4

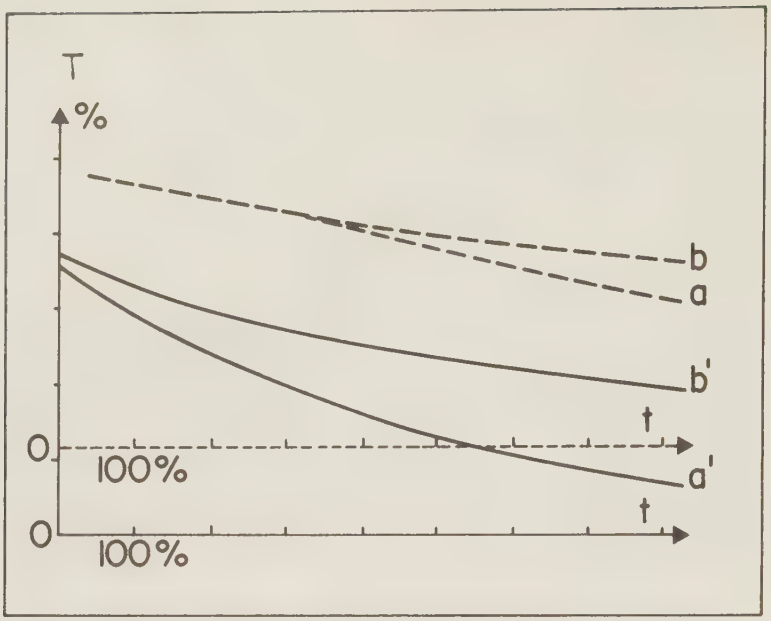


Figure 21 - Disparition rapide à $\lambda < 320$ nm d'une espèce absorbant à courte longueur d'onde dans le cas d'une solution équilibrée de dithénoylacétate d'éthyle dans l'hexane.

Conditions - W = 500 J ; λ = 310 nm ; 20 µs/div. (a et b) ; 50 µs/div.(a' et b'); source d'analyse masquée : a et a' ; source d'analyse fonctionnant : b et b' ; détection en transmission T.

maximum autour de 360 nm. A 330 nm, cette variation est nulle et correspond à un point isobestique. Au-dessous de 330 nm, il y a augmentation de l'absorption et au-delà de cette longueur d'onde, la détection est impossible à cause de l'absorption de toute la lumière d'analyse par la solution.

. *Cinétique de retour à l'absorption initiale*

Entre 300 et 400 nm, les courbes enregistrées ($\Delta D = f(t)$) sont des exponentielles et donnent toutes une même valeur de temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$ (ou de constante de vitesse). Elles représentent donc toutes la même cinétique. Dans l'hexane pur, la valeur de $\tau_{1/2}$ est environ 3s et dans le tétrachlorure de carbone, on trouve $\tau_{1/2}$ de l'ordre de la minute. On vérifie que log ΔD en fonction du temps est une droite et que le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale (figures 22 et 22 bis).

Etant donné que pour ce composé, le rendement en produit transitoire est très bon et que la cinétique de déclin en milieu de faible polarité est suffisamment lente, nous avons tenté de retrouver par irradiation continue le même phénomène et de suivre son évolution dans le temps par les techniques classiques de spectrométrie ultraviolette et infrarouge.

3. *Irradiation du dithénoylacétate d'éthyle en lumière monochromatique*

A partir des connaissances acquises à l'aide de l'étude par photolyse à éclairs nous pouvions envisager de suivre par les méthodes habituelles les expériences décrites ci-dessus.

. *Etude par spectrométrie ultraviolette*

En irradiant de façon continue à 300 nm et directement dans la cuve spectroscopique une solution équilibrée, environ 10^{-5}M, de dithénoylacétate d'éthyle dans l'hexane ou le tétrachlorure de carbone, on observe une intense augmentation d'absorption de lumière entre 400 et 330 nm, tandis que diminuent les absorptions situées à courtes longueurs d'onde (330-250 nm). Un nouveau maximum d'absorption apparaît à 365 nm et correspond à l'accroissement de densité optique d'un épaulement observé sur le spectre de la solution initiale équilibrée, donc à l'augmentation

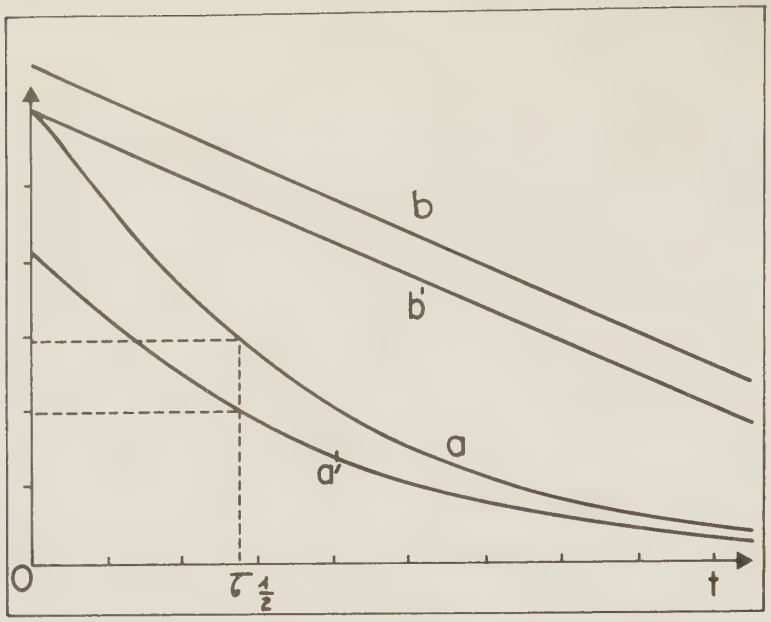


Figure 22 - Décroissance exponentielle de la variation de densité optique pour une solution de dithénoylacétate d'éthyle dans l'hexane en présence de tributylamine.

Conditions : λ = 360 nm ; 20 ms/div. ; détection en densité optique et en log (ΔD) à deux énergies W' = 180 J et W = 250 J.

Courbes : a : ΔD à 250 J ; a' : ΔD' à 180 J ;
b : Log(ΔD) ; b' : Log(ΔD').

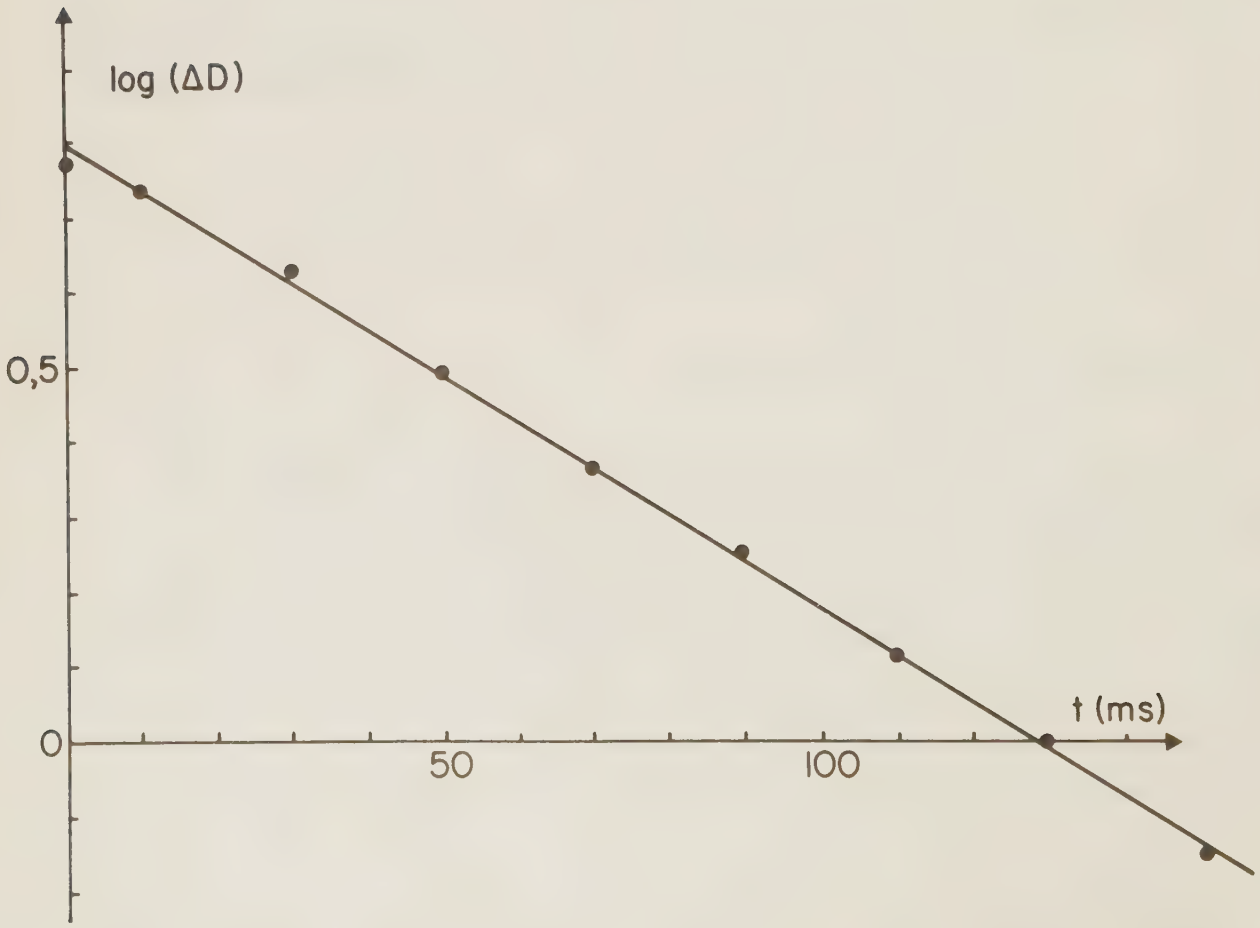


Figure 22 bis - Variations de $Log_{10}(\Delta D)$ en fonction du temps calculées d'après les résultats de la figure 22.

transitoire de la quantité d'une espèce déjà présente à l'équilibre. Il est possible d'enregistrer le spectre à différents intervalles de temps. En effet, bien que le temps de demi-réaction soit court, une irradiation de quelques minutes à l'aide d'un monochromateur à haute-intensité crée un déséquilibre suffisant pour qu'on puisse observer des variations de densités optiques mesurables (figure 23). Nous recoupons ainsi les résultats de la photolyse à éclairs :

a) $\Delta D > 0$ entre 400 et 330 nm ; $\Delta D(max)$ à 365 nm

b) $\Delta D = 0$ à 330 nm (point isobestique)

c) $\Delta D < 0$ entre 330 nm et 250 nm.

Le faisceau isobestique que nous obtenons est bien caractéristique de l'échange entre deux formes en équilibre qui ne peuvent être que les deux énols E et Z, isomères cis-trans. Nous constatons également que tout essai d'irradiation sur une solution non équilibrée, c'est-à-dire ne présentant pas d'absorption à grande longueur d'onde et ne contenant donc pas d'énols, ne donne aucun résultat analogue. De même, des essais en milieu polaire ou hydroxylé (éthanol) s'avèrent négatifs à cause de la rapidité du retour thermique vers l'équilibre.

. *Etude par spectrophotométrie infrarouge*

Pour confirmer nos résultats, il était intéressant de tenter une détection par spectrométrie infrarouge. Les résultats obtenus dans le tétrachlorure de carbone permettaient d'envisager, en solution assez concentrée, (10^{-3}-10^{-2}M), l'observation de l'évolution du spectre infrarouge en fonction du temps. En effet, connaissant déjà les bandes carbonyle caractéristiques des tautomères présents, il devait être possible d'observer, de façon plus précise, la modification photochimique, puis le retour thermique jusqu'au spectre initial.

Le spectre infrarouge du dithénoylacétate d'éthyle présente une bande à 1752 cm^{-1} caractéristique du carbonyle ester de la forme dicétonique C, et à 1720 cm^{-1} une absorption que nous attribuons au carbonyle ester non chélaté de l'énol de type E. Après enregistrement du spectre entre 1770 cm^{-1} et 1700 cm^{-1} de la solution équilibrée, on irradie au monochromateur à 300 nm, directement dans la cuve spectroscopique. Immédiatement après, on enregistre le spectre infrarouge et on constate (figure 24):

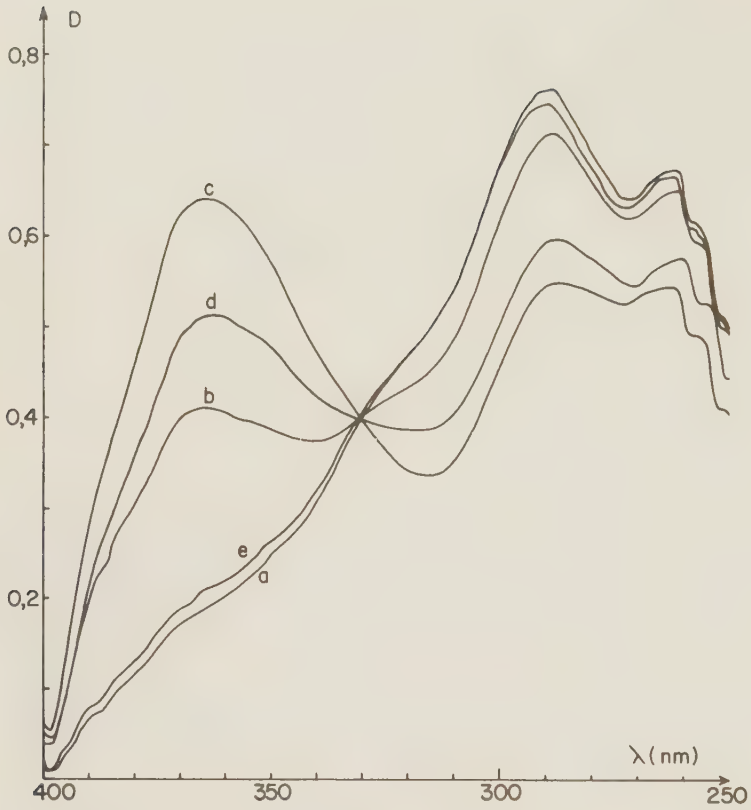


Figure 23 - Irradiation en lumière monochromatique (λ = 300 nm) d'une solution équilibrée de dithénoylacétate d'éthyle (a $\xrightarrow{h\nu}$ b $\xrightarrow{h\nu}$ c) et évolution thermique de la solution (c $\xrightarrow{\Delta}$ d $\xrightarrow{\Delta}$ e $\xrightarrow{\Delta}$ a). Détection en spectrométrie ultraviolette.

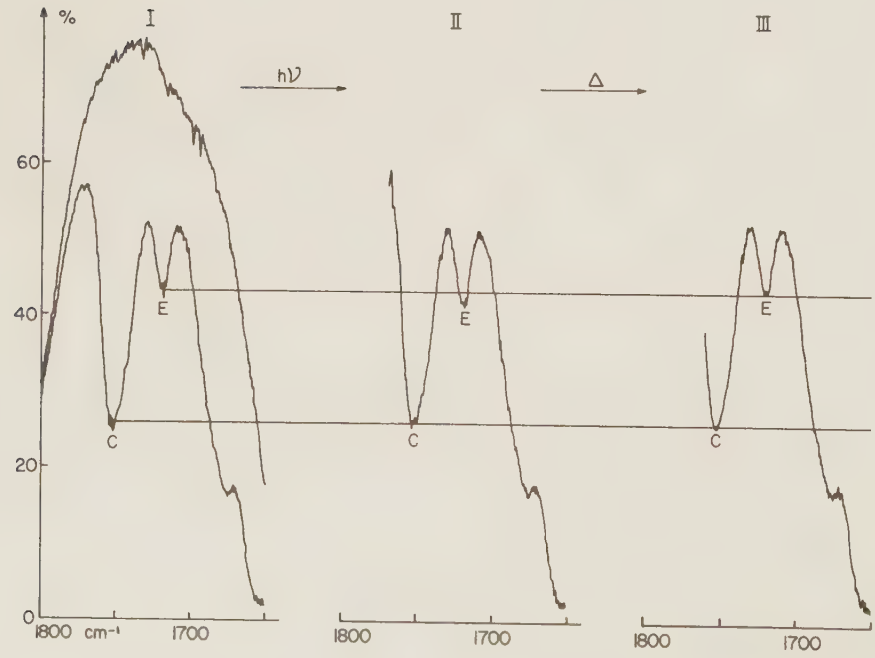


Figure 24 - Irradiation en lumière monochromatique (λ = 300 nm) d'une solution équilibrée de dithénoylacétate d'éthyle dans le tétrachlorure de carbone (I $\xrightarrow{h\nu}$ II) et évolution thermique de la solution (II $\xrightarrow{\Delta}$ III). Détection en spectrométrie infrarouge entre 1800 et 1700 cm^{-1}.

a) une superposition exacte des bandes à 1752 cm^{-1} indiquant que la forme dicétonique n'a pas évolué ;

b) une nette augmentation de l'absorption caractéristique de l'énol de type E à 1720 cm^{-1} ;

c) un retour thermique lent au spectre initial montrant la réversibilité du phénomène.

Ceci confirme donc nos précédentes interprétations, c'est-à-dire qu'une modification photochimique de la proportion des énols E et Z par rapport à l'état d'équilibre, se manifeste par l'augmentation transitoire de la quantité en énol de type E.

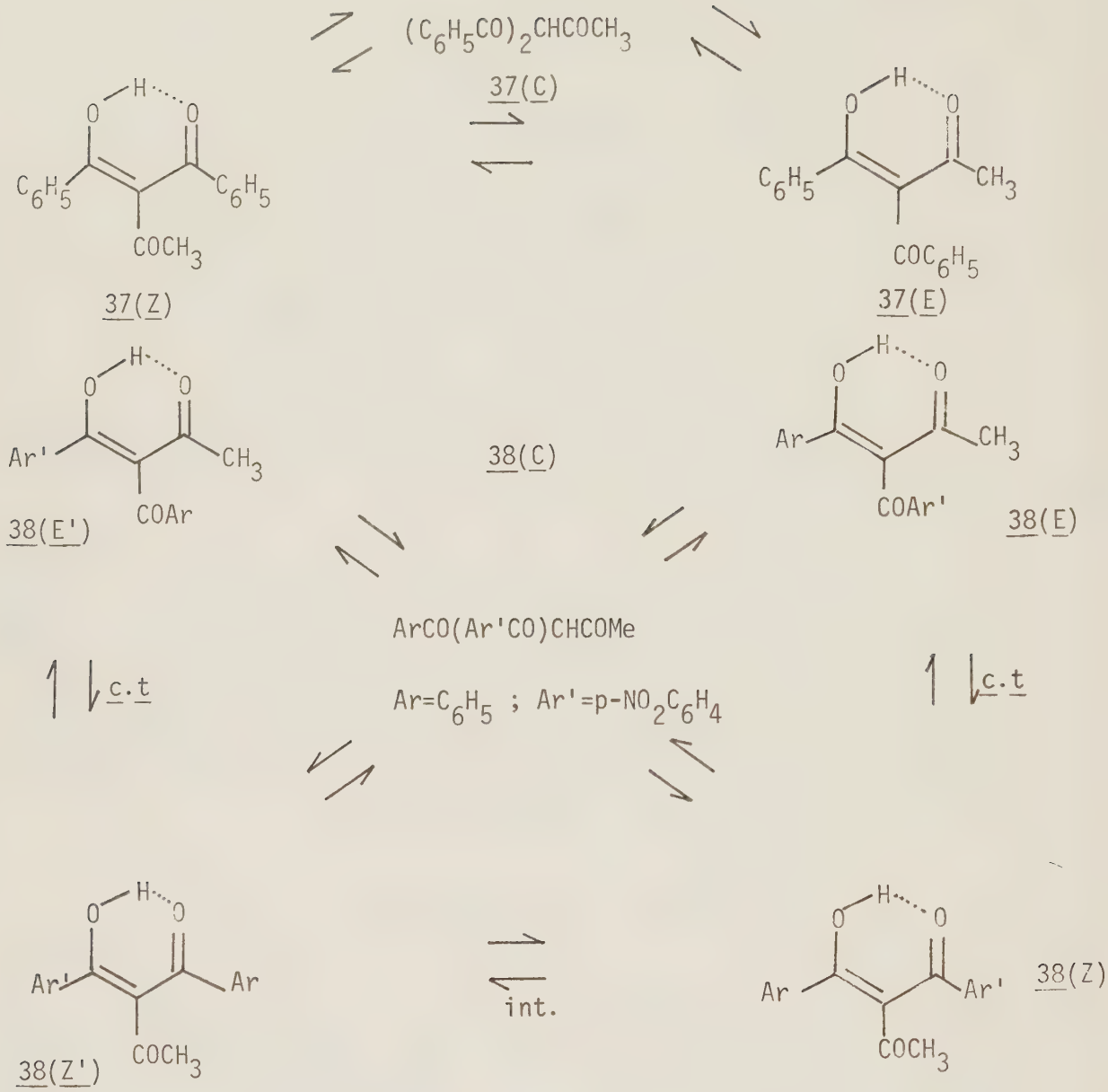
. Perturbation photochimique de l'équilibre de composés apparentés aux diaroylacétates d'éthyle

Nous venons de démontrer que l'excitation lumineuse de solutions équilibrées de diaroylacétates d'éthyle provoque la formation à grandes longueurs d'onde d'une absorption transitoire de lumière. Cette absorption apparaît liée à l'existence d'au moins deux énols isomères cis-trans en équilibre. L'examen du comportement de composés apparentés (triacylméthanes, β-dicétones) devait appuyer cette interprétation.

1. Cas de composés β,β'-tricarbonylés

. Thermodynamique de l'équilibre de deux triacylméthanes RCO(R'CO)CHCOR"

Notre choix s'est porté sur deux triacylméthanes présentant en équilibre au moins deux énols stables photochimiquement, et susceptibles d'avoir des absorptions ultraviolettes différentes. Ce sont le dibenzoylacétylméthane 37 et le *para*-nitrobenzoylacétylbenzoylméthane 38. NONHEBEL avait déjà discuté la structure de ces deux composés tricarbonylés (21) mais notre étude a apporté des précisions qui n'avaient pas été données par cet auteur (cf. partie expérimentale).



Pour la dibenzoylacétone 37 on détecte et dose par RMN, en solution équilibrée dans le deutériochloroforme, les tautomères 37(C)(35%), 37(Z)(12%) et 37(E)(53%). L'analogue mono-nitré 38 présente, dans les mêmes conditions, 10% de forme 38(C) et deux énols externes 38(E) et 38(E') en proportions à peu près égales (48% de E et 42% de E').

. *Comportement de deux triacylméthanes en photolyse à éclairs*

Nous avons examiné le comportement de deux composés tricarbonylés 37 et 38 dans les mêmes conditions que les diaroylcétates, en vue de vérifier la corrélation que nous avons déterminée entre l'apparition d'une absorption de lumière à grande longueur d'onde et la présence de deux tautomères énoliques.

L'excitation, par un éclair de forte intensité, d'une solution équilibrée de ces composés fait apparaître, à grandes longueurs d'onde par rapport au spectre initial, une absorption transitoire de lumière. Les caractéristiques des phénomènes observés sont les mêmes que pour les diaroylacétates d'éthyle et par les mêmes méthodes d'étude que celles décrites ci-dessous nous constatons que :

a) la perturbation photochimique semble encore liée à la présence de deux énols photoexcitables ;

b) le spectre transitoire présente un maximum vers 330 nm (pour 37 : λ_{max} = 330 nm ; pour 38 : λ_{max} = 335 nm);

c) la cinétique de retour à la transmission initiale est du premier ordre et une amine catalyse cette réaction.

Ces observations constituent une importante analogie entre deux séries de composés tricarbonylés. La similitude de comportement s'explique si l'on remarque que dans les deux cas, on peut modifier l'état d'équilibre de deux énols photoisomérisables dont les absorptions ultraviolettes sont attendues à des longueurs d'onde différentes. Le dibenzoylacétylméthane 37 présente comme les diaroylacétates d'éthyle un énol de type Z dont la structure est voisine du dibenzoylméthane et dont la stabilité thermique est plus faible que celle de l'isomère E.

Pour le second triacylméthane 38 l'interconversion entre 38(E') et 38(E) est moins directe. Elle nécessite en effet soit le passage intermédiaire par la forme dicétonique, soit deux photoisomérisations cis-trans successives. Bien que ces possibilités ne soient pas à exclure, il est plus probable que les deux énols internes 38(Z') et 38(Z) soient dans ce cas les espèces intermédiaires. Ces énols Z ne sont pas détectés en RMN (21) mais leur formation transitoire est possible par photoisomérisation cis-trans de 38(E') et 38(E). Nous sommes ainsi ramenés au cas du précédent triacylméthane et à celui des diaroylacétates en général.

2. *Cas de composés β-dicarbonylés*

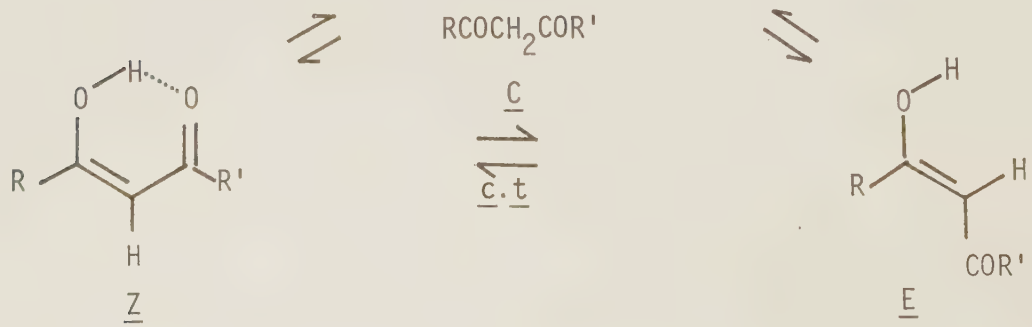
. *Equilibre thermodynamique de composés β-dicarbonylés $RCOCH_2COR'$*

Nous avons choisi deux β-dicétones ($RCOCH_2COR'$) et deux β-cétoesters aroylés ($RCOCH_2CO_2Et$) susceptibles d'absorber de la lumière entre 300 et 350 nm. Leur degré d'énolisation (un seul énol) est voisin de celui des diaroylacétates et seul le dibenzoylméthane est entièrement énolisé dans tous les milieux (tableau ci-dessous) :

R	R'	CCl_4	Pur	DMSO	$CDCl_3$	Ref.dosages	λ_{max}(nm)
C_6H_5	C_6H_5	100	100	100	100	3, 53,a,a	340
C_6H_5	CH_3	97	-	87	90	a, -, a, 4	300
C_6H_5	OEt	55	22	9	-	a, 2, a, -	280
$p\text{-}NO_2C_6H_4$	OEt	100	-	-	53	a, -, -, 28	300

TABLEAU - Degré d'énolisation (%) et maximum d'absorption en ultraviolet de composés β-dicarbonylés $RCOCH_2COR'$ (Réf. a : présent travail).

Nous avons entrepris cette étude dans les mêmes conditions expérimentales que pour les β-dicétoesters, pour examiner si l'originalité de ces derniers était bien due à la coexistence à l'équilibre de deux énols chélatés. Les composés β-dicarbonylés considérés présentent à l'équilibre l'espèce dicarbonylée C, un énol cis(Z) chélaté et peut être une forme énol trans non chélatée (E) en faible quantité (5% maximum) mais qu'on ne peut en général détecter (cf. chapitre I, paragraphe I-3).



Nous avons signalé dans la partie bibliographique une étude d'ASTIER et MEYER (51) relative au comportement de β-dicétones en photolyse à éclairs. Les conditions opératoires que nous avons choisies sont très différentes (solvant, température) et notre gamme de détection est située à plus courte longueur d'onde. Ceci explique que nos résultats soient différents de ceux qui sont décrits par ces auteurs.

Nous avons voulu, en abordant cette étude, vérifier les hypothèses émises dans les précédents paragraphes, c'est-à-dire contrôler si l'existence d'un seul énol susceptible d'absorber fortement la lumière entre 300 et 350 nm éliminait les processus photochimiques et thermiques observés pour les composés tricarbonylés.

. *Comportement du dibenzoylméthane en photolyse à éclairs*

Quand on irradie par un éclair intense une solution équilibrée de dibenzoylméthane, il apparaît transitoirement une augmentation de la transmission de la solution dans la bande d'absorption initiale ($\Delta D < 0$ entre 300 et 400 nm). Aucune absorption de lumière ne peut être observée à plus grande longueur d'onde comme cela est le cas pour les diaroylacétates d'éthyle. La diminution de densité optique apparaît pendant l'éclair de photolyse et elle ne peut être confondue ici avec une éventuelle émission de lumière (phosphorescence) due au retour à l'état fondamental des molécules excitées par la lumière.

En coupant la source d'analyse et en utilisant un balayage rapide de l'oscilloscope, nous trouvons une augmentation de lumière de faible intensité et de courte durée. Ce parasite, dû à l'éclair d'excitation, est négligeable devant l'important accroissement de la transmission de la solution mesuré en effectuant la détection avec la source assurant l'analyse du milieu réactionnel. Dans l'hexane, la durée de la perturbation est de l'ordre de quelques dizaines de millisecondes et dans le diméthylsulfoxyde il faut 500 ms pour revenir à la transmission initiale.

. *Variation de la transmission de la solution avec l'énergie de l'éclair*

Pour une même longueur d'onde, l'intensité de la variation de transmission de la solution croît avec l'énergie dissipée dans les lampes à éclairs. Ainsi, lorsqu'on irradie la solution à 500 J, la valeur absolue de la diminution de densité optique est 3,5 fois plus élevée que celle qui

est obtenue à 180 J (figure 25). Cette évolution est la même que celle de l'intensité lumineuse émise par les lampes, en fonction de l'énergie emmagasinée dans les condensateurs. La perturbation du système en équilibre est donc photochimique. Elle se manifeste par la transformation transitoire d'un des tautomères en une espèce absorbant à des longueurs d'onde différentes de celles auxquelles absorbent les produits initialement présents à l'équilibre.

Spectre transitoire

Une étude de la variation de transmission avec la longueur d'onde montre qu'à énergie constante, la valeur absolue de variation de densité optique est maximum vers 340 nm dans l'hexane. Cela correspondrait donc à la transformation de l'énol du dibenzoylméthane en une espèce qui absorbe à courte longueur d'onde et que nous ne détectons pas.

Cinétique de déclin (figure 25)

Nous vérifions que la cinétique de retour à la transmission initiale suit une loi exponentielle $|\Delta D| = |\Delta D_o| e^{-kt}$ en traçant les variations de log $|\Delta D|$ dans le temps(figure 25 bis).

Dans l'hexane, le temps de demi-réaction est environ 20 ms contre 50 ms dans le diméthylsulfoxyde et 1 s dans l'acétonitrile. Ces valeurs de $\tau_{1/2}$ dépendent beaucoup de la nature des solvants utilisés et du traitement effectué pour leur purification (la présence d'eau en particulier modifie les valeurs de $\tau_{1/2}$).

L'excitation, par un éclair lumineux, d'une solution équilibrée de dibenzoylméthane fait donc apparaître une augmentation transitoire de la transmission de la solution ($\Delta D < 0$). Initiée photochimiquement, cette perturbation s'établit très rapidement et, en milieu apolaire, on observe un retour rapide à l'absorption initiale de la solution selon une loi du premier ordre. La cinétique est plus lente dans l'acétonitrile et le diméthylsulfoxyde, sans doute parce que ces solvants stabilisent l'espèce formée transitoirement. Seule la disparition de l'énol du dibenzoylméthane absorbant entre 300 et 380 nm peut être suivie et nous n'avons pas pu mettre en évidence la formation d'un produit transitoire absorbant au-dessous de 300 nm ou au-dessus de 400 nm.

Remarque - La stabilité photochimique du dibenzoylméthane est faible et les caractéristiques des solutions peuvent évoluer après plusieurs irradiations. Les résultats concernent des solutions très diluées ($C < 10^{-5}$M) et l'utilisation de solutions plus concentrées ne permet pas de réaliser les mêmes observations.

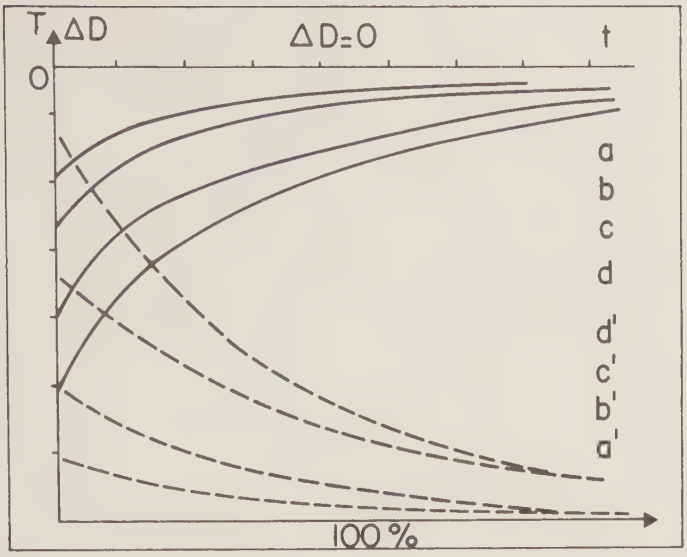


Figure 25 - Cinétique de la variation de densité optique ($\Delta D < 0$) du dibenzoylméthane dans le diméthylsulfoxyde (10^{-5} M).
Conditions - 20 ms/div. ; λ = 375 nm ; détection en transmission T (a',b',c',d') ou en densité optique ΔD (a,b,c,d) ; à différentes énergies: 180 J (a et a'), 320 J (b et b'), 405 J (c et c'), 500 J (d et d').

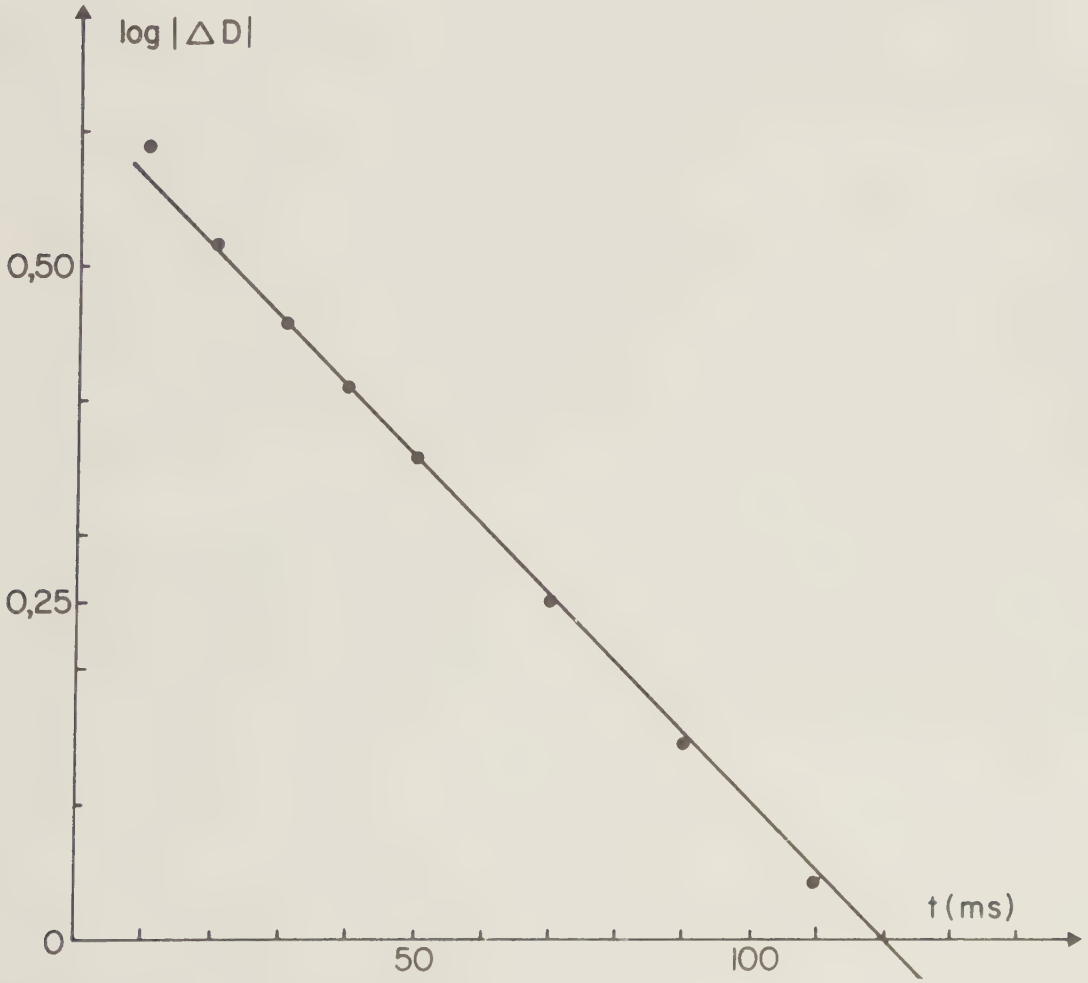


Figure 25 bis - Variations de $\log_{10}|\Delta D|$ en fonction du temps d'après les résultats obtenus figure 25 .

. *Comportement de composés β-dicarbonylés en photolyse à éclairs*

La benzoylacétone ($C_6H_5COCH_2COCH_3$), le benzoylacétate d'éthyle ($C_6H_5COCH_2CO_2Et$) et le *para*-nitrobenzoylacétate d'éthyle ($p\text{-}NO_2C_6H_4COCH_2CO_2Et$) excités dans la bande d'absorption des énols présentent les mêmes caractéristiques que le dibenzoylméthane : augmentation transitoire de lumière transmise et retour thermique à la transmission initiale selon une loi exponentielle ($|\Delta D| = |\Delta D_o| e^{-kt}$).

Benzoylacétone

Après le déclenchement de l'éclair, on peut observer, dans différents solvants, une forte augmentation de la transmission dans la bande d'absorption de l'énol. Les expériences sont assez peu reproductibles à cause de la dégradation photolytique du produit, mais on peut évaluer les constantes de vitesse du premier ordre de retour à l'absorption initiale à 4,6 s^{-1}, 23 s^{-1} et à 3,7 s^{-1} respectivement dans l'acétonitrile, le diméthylsulfoxyde et l'hexane. Dans l'hexane, la variation de ΔD (à énergie constante) passe par un maximum autour de 320 nm.

Benzoylacétate d'éthyle et para-nitrobenzoylacétate d'éthyle

Deux β-cétoesters énolisables ont été étudiés sous intense excitation lumineuse. Comme pour les β-dicétones l'instabilité photochimique conduit à des mesures assez peu reproductibles. Cependant nous mettons également en évidence une grande différence de comportement par rapport aux diaroylacétates d'éthyle. Par excitation photochimique des énols du benzoylacétate d'éthyle et de son dérivé nitré substitué en *para* sur le radical phényle, il se produit transitoirement une diminution de la densité optique de la solution ($\Delta D < 0$). L'intensité de $|\Delta D|$ varie avec l'énergie de l'éclair et dépend de la longueur d'onde de détection. Le retour thermique à l'absorption initiale suit une cinétique du premier ordre.

Pour le benzoylacétate d'éthyle (plus stable photochimiquement que son dérivé nitré), quelques mesures quantitatives sont possibles. Dans le diméthylsulfoxyde, l'acétonitrile et l'hexane, les constantes de vitesse sont respectivement 23 s^{-1}, 0,16 s^{-1} et 1,6 s^{-1}. Le maximum de $|\Delta D|$ à énergie constante pour ce β-cétoester se situe autour de 300 nm dans l'hexane.

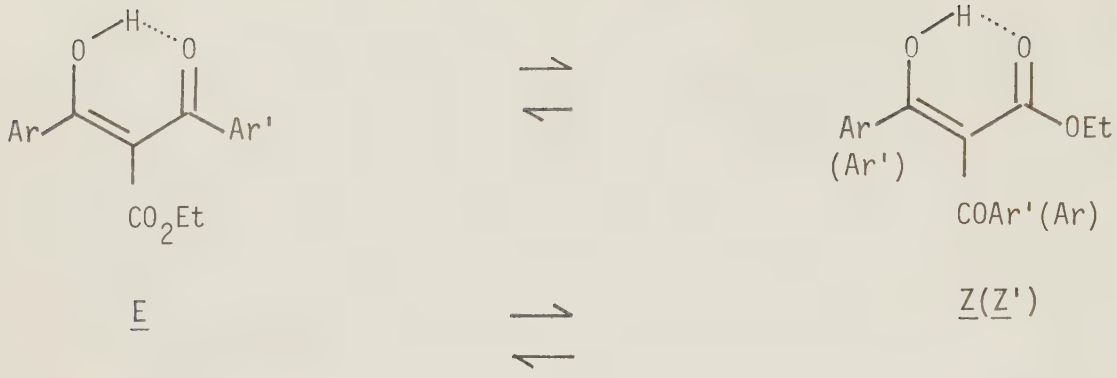
DISCUSSION

La perturbation de l'état d'équilibre d'une solution de diaroylacétate d'éthyle peut être initiée photochimiquement et la photolyse à éclairs s'avère dans ce cas une méthode d'étude intéressante. Cette technique, en effet, donne rapidement les éléments nécessaires à l'interprétation des nouveaux phénomènes mis en évidence. Cependant, la coexistence à l'équilibre de plusieurs tautomères rend difficile l'interprétation exacte de l'origine et de la nature de la perturbation. Nous avons vu que la modification transitoire de l'équilibre du système se manifestait chez les diaroylacétates par l'apparition à grandes longueurs d'onde d'une absorption de lumière. Grâce à la comparaison entre plusieurs composés énolisables présentant des caractéristiques différentes, nous sommes conduits à proposer comme explication un mécanisme nouveau d'interconversion entre les énols externes d'une même molécule de composé β,β-tricarbonylé.

1. *Diaroylacétates d'éthyle*

Dibenzoylacétate d'éthyle et ses dérivés substitués en para sur les phényles

La formation à grande longueur d'onde, d'une absorption de lumière par irradiation intense de solutions équilibrées de diaroylacétates d'éthyle dans la bande d'absorption des énols est liée à la présence, à l'équilibre, de deux énols E et Z isomères cis-trans. Il est en effet nécessaire, pour observer le phénomène, de travailler sur des solutions équilibrées de β-dicétoesters présentant un degré d'énolisation suffisant. De plus, l'absence de formes dicétoniques à l'équilibre n'élimine pas les phénomènes observés. C'est pourquoi nous avons déjà suggéré (au paragraphe 3 de l'étude du dibenzoylacétate d'éthyle) que l'espèce apparaissant transitoirement en quantité supérieure à celle de l'équilibre thermodynamique, était l'énol de type E. On a vu qu'on pouvait, pour cet énol E, prévoir une absorption ultraviolette à plus grande longueur d'onde que pour son isomère Z (ou ses isomères Z et Z' pour un diaroylacétate dissymétriquement substitué). En effet, la délocalisation électronique est plus grande dans les énols de type E qui possèdent une structure voisine du dibenzoylméthane (λ_{max} = 355 nm). Au contraire, ceux de type Z sont dérivés du benzoylacétate d'éthyle (λ_{max} = 280 nm) par substitution d'un atome d'hydrogène en α du carbonyle par un groupement carbétoxyle.



	E	Z(Z')
δ(OH)	17 ppm	13,5 ppm
$\bar{\nu}$CO ester	1720 cm^{-1}	1660 - 1620 cm^{-1}
λ_{max}	> 320 nm	< 300 nm

Dithénoylacétate d'éthyle

Après l'étude du dibenzoylacétate d'éthyle et de ses dérivés substitués en *para* sur les phényles, nous avons, grâce au choix du dithénoylacétate d'éthyle, réalisé les expériences par d'autres techniques que la photolyse à éclairs. Par spectrophotométrie ultraviolette, nous avons obtenu un faisceau isobestique qui met en évidence l'interconversion entre deux espèces initialement présentes dans la solution et qui possèdent des absorptions ultraviolettes différentes. On a aussi constaté par spectrophotométrie infrarouge que l'énol de type E était bien l'espèce énolique apparaissant transitoirement en quantité supérieure à celle de l'équilibre, et que la forme dicétonique, quant à elle, n'évoluait pas simultanément.

Cet ensemble d'observations conduit à suggérer l'intervention de deux processus, l'un photochimique et l'autre thermique, pour expliquer le comportement de diaroylacétates d'éthyle en photolyse à éclairs :

1. Photoisomérisation cis-trans des énols(par l'intermédiaire d'un état singulet probablement) produisant un écart non négligeable par rapport aux concentrations de l'équilibre, avec augmentation de la concentration en tautomère énolique E ;

2. Rééquilibration thermique du système, catalysée par une amine et accélérée en milieu polaire.

Photochromisme

Les diaroylacétates d'éthyle énolisés se présentent comme des systèmes photochromes. En effet, sous l'action de la lumière, il se produit un échange cis-trans entre leurs énols, favorisant la formation du tautomère énolique qui absorbe à plus grande longueur d'onde. Pour certains d'entre eux, la modification est importante et dure pendant plusieurs minutes (dithénoylacétate d'éthyle dans le tétrachlorure de carbone). Ce phénomène constitue une observation nouvelle pour des composés de ce type, et il peut être considéré comme caractéristique des systèmes tricarbonylés présentant au moins deux énols photoisomérisables et ayant des absorptions ultraviolettes différentes. A partir de ces constatations, il est possible d'envisager la synthèse de systèmes plus conjugués donnant des solutions colorées. En photolyse à éclairs, nous avons constaté que même à haute énergie d'irradiation, ces cycles photochromes sont reproductibles et présentent des phénomènes de fatigue faibles.

Comme en fait il n'est pas possible d'irradier sélectivement chacun des constituants E et Z du système photochrome, à cause du recouvrement de leurs bandes d'absorption, nous devons envisager de représenter globalement les processus observés. On admet donc que, dans le cas le plus général, chacun des énols participe aux étapes photochimiques (a) et thermiques (b).

a) $Z \xrightarrow[h\nu]{c.t} E$ et $E \xrightarrow[h\nu]{c.t} Z$

b) $E \xrightarrow{\Delta} Z$ et $Z \xrightarrow{\Delta} E$

(schéma 1)

Cependant comme E apparaît transitoirement en proportion plus grande qu'à l'équilibre, nous pensons que le schéma suivant représente les deux processus les plus importants :

$$Z \underset{\Delta}{\overset{h\nu}{\rightleftharpoons}} E \qquad \text{(schéma 2)}$$

Z symbolise l'énol absorbant à courte longueur d'onde (ou l'ensemble des énols de type Z pour un composé dissymétrique) et E la structure énolique voisine du dibenzoylméthane et de ses dérivés substitués en *para* sur les phényles (λ_{max} = 340 - 360 nm).

Dans le processus photochimique,l'état excité intermédiaire est probablement un état singulet, comme nous l'avons suggéré dans l'étude du dibenzoylacétate. Mais à ce sujet, aucune preuve absolue n'a été obtenue pour permettre de distinguer entre un état excité singulet et un état excité triplet.

Dans certains cas, le retour thermique se fait en quelques secondes (milieu inerte sans amine). On pourrait s'étonner de la rapidité de cette isomérisation cis-trans thermique qui ne semble nécessiter qu'une faible énergie d'activation. Mais il est connu que, dans des systèmes analogues, cette barrière énergétique diminue très vite avec l'encombrement stérique et avec la délocalisation électronique (54).

En milieu polaire, la rééquilibration est plus rapide qu'en milieu inerte. Cette influence du milieu est également classique dans de nombreux systèmes photochromes, où la durée de vie de l'espèce intermédiaire peut varier de quelques millisecondes à plusieurs minutes en changeant la nature du solvant (55). D'autre part, la catalyse par une amine du retour thermique vers l'équilibre rappelle celle qui déjà était signalée pour l'interconversion entre les énols externes de composés β,β-tricarbonylés (chapitre I, paragraphe 4). La présence de base facilite en effet, à la fois la rupture de la chélation et l'isomérisation autour de la double liaison carbone-carbone.

2. *Composés apparentés aux diaroylacétates d'éthyle*

L'étude de deux triacylméthanes et de quatre composés β-dicarbonylés vient appuyer la discussion précédente. Pour les premiers, la présence de

deux types d'énols analogues à ceux des diaroylacétates permet de mettre en évidence les mêmes interconversions de type photochrome. Au contraire, quand il n'existe qu'un seul énol cis chélaté (β-dicétones,β-cétoesters), il n'est pas possible de réaliser les mêmes observations. Dans ce dernier cas, l'unique énol présent à l'équilibre en quantité détectable se transforme transitoirement en une autre espèce n'absorbant pas à grande longueur d'onde. Cette espèce peut être soit la forme dicétonique, soit l'énol trans non chélaté.Nous ne sommes pas en mesure de choisir entre ces deux possibilités. Ceci confirme bien que l'originalité des diaroylacétates d'éthyle est liée à la présence d'au moins deux énols chélatés absorbant tous deux vers 300 nm, mais dont le moins abondant à l'équilibre est susceptible de présenter un maximum d'absorption ultraviolette vers les plus grandes longueurs d'onde.

3. *Essai de calcul de constantes de vitesse d'échange entre tautomères énoliques*

Nous venons de proposer deux schémas pour représenter les phénomènes observés, le second étant en fait une simplification du premier qui interprète, de la façon la plus générale possible, l'ensemble des processus se produisant pendant et après l'excitation photochimique des solutions équilibrées de diaroylacétates d'éthyle.

Si l'on admet que l'interconversion entre les deux tautomères énoliques E et Z d'un composé symétrique (un seul énol Z) est un équilibre réversible, la rapide photoisomérisation de ces énols conduit en fait à suivre, par spectrophotométrie cinétique à l'état fondamental, la relaxation de leur équilibre. Dans cette hypothèse, le calcul des constantes de vitesse d'échange est alors aisé. En effet, on sait qu'en déplaçant légèrement l'état d'équilibre d'un système

$$E \underset{k_1}{\overset{k_{-1}}{\rightleftharpoons}} Z.$$

le retour à l'état initial se fait selon une loi exponentielle (40). Nous avons effectivement montré que l'évolution de la variation ΔD de densité optique s'écrivait :

$$\Delta D_t = \Delta D_o \, e^{-kt}$$

En se plaçant à une longueur d'onde où les deux énols E et Z absorbent de la lumière, on peut écrire qu'au temps t (E : énol 1, Z :énol 2), en appliquant la loi de BEER :

$$\Delta D_t = \Delta D_{1t} + \Delta D_{2t} = \Delta x_{1t}\ \varepsilon_1\ 1 + \Delta x_{2t}\ \varepsilon_2 1.$$

or comme $\Delta x_{1t} = -\Delta x_{2t} = \Delta x_t$ (écarts de concentrations par rapport à celles de l'équilibre)

$$\Delta D_t = \Delta x_t\ (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\ 1$$

et c'est pourquoi à chaque longueur d'onde :

$$\frac{\Delta D_t}{\Delta D_o} = \frac{\Delta x_t}{\Delta x_o} = e^{-kt}$$

$$\Delta x_t = \Delta x_o\ e^{-kt}$$

Une relaxation d'équilibre est donc possible entre E et Z, et la constante k ainsi déterminée est alors la somme de $(k_1 + k_{-1})$. Connaissant les proportions à l'équilibre

$$\frac{E}{Z} = \frac{k_{-1}}{k_1}$$

on en tire k_1 et k_{-1}. Si chacune des étapes est catalysée par une amine, k doit être proportionnelle à la concentration en base (40). C'est ce que nous avons vérifié pour le dibenzoylacétate d'éthyle et ses dérivés : $k = k'C_B$ avec $k' = k'_1 + k'_{-1}$ ($10^{-4}M < C_B < 10^{-3}M$).

On constate aussi que l'expression $\Delta D_t = \Delta x_t\ (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\ 1$ laisse prévoir un point isobestique, c'est-à-dire $\Delta D = 0$ quel que soit Δx quand $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$ ($\lambda = 330$ nm) pour le dithénoylacétate. De plus, l'accroissement de ΔD à grande longueur d'onde coïncide avec celui de ε_1 par rapport à ε_2.

Remarquons que si le schéma le plus général (relaxation entre les deux espèces) peut se simplifier en une seule photoisomérisation de Z vers E et en un retour thermique de E vers Z (schéma 2), on est alors conduit à écrire que $\Delta D_t = \Delta D_o\ e^{-k_1 t}$, c'est-à-dire $k = k_1$. Cette simplification est possible et est encore compatible avec les résultats expérimentaux. Elle correspond aussi à l'écriture habituelle des cycles photochromes, mais elle implique ici une sélectivité de l'excitation de Z ou l'existence d'une très faible quantité de E à l'équilibre. Nous donnons ci-dessous un exemple de calcul dans le cas du dibenzoylacétate d'éthyle pour lequel on ne peut,a priori, justifier la simplification proposée dans le schéma 2.

Relaxation à l'état fondamental entre les tautomères énoliques du dibenzoylacétate d'éthyle après photoisomérisation

$$E \underset{k_1}{\overset{k_{-1}}{\rightleftharpoons}} Z$$

Dans l'hexane, sans catalyseur, le temps de demi-réaction est de 30 s, ce qui donne $k = k_1 + k_{-1} = 0{,}023\ s^{-1}$ et comme à l'équilibre $Z = 4E$, on en tire $k_1 = 4\ k_{-1}$ donc $k_1 = 0{,}0184\ s^{-1}$ et $k_{-1} = 0{,}0046\ s^{-1}$. Dans des solvants plus polaires, ces vitesses d'échange sont plus rapides.

Lorsque l'interconversion est catalysée par une amine, on calcule (p.97) que $k = 14{,}26 \times 10^3 C_B$, avec C_B compris entre 10^{-3} et 10^{-4}M. C'est ainsi que $k'_1 + k'_{-1} = 14{,}26 \times 10^3\ M^{-1}.s^{-1}$ donc $k'_1 = 11{,}4 \times 10^3\ M^{-1}s^{-1}$ et $k'_{-1} = 2{,}84 \times 10^3\ M^{-1}s^{-1}$.

CONCLUSION

Nous avons utilisé la photolyse à éclairs pour étudier le comportement d'une série de diaroylacétates d'éthyle quand on les excite fortement par la lumière dans la bande d'absorption des énols.

Le dibenzoylacétate d'éthyle et plusieurs de ses dérivés substitués en *para* sur les phényles, donnent entre 300 et 360 nm (λ maximum vers 330-340 nm) une rapide augmentation transitoire de densité optique. Elle correspond à l'augmentation de la proportion par rapport à celle de l'équilibre de l'énol de type E, dans lequel les deux carbonyles cétoniques participent à la liaison hydrogène intramoléculaire.

En suivant par spectrophotométrie cinétique le retour à la transmission de départ, nous avons montré que cette cinétique était une loi exponentielle du type $\Delta D = \Delta D_o \, e^{-kt}$ où k varie linéairement avec la concentration C_B en tributylamine ajoutée au milieu ($10^{-3}M < C_B < 10^{-4}$).

Nous avons examiné également le comportement de systèmes énolisables présentant un seul énol chélaté (β-dicétones et β-cétoesters). La dégradation photolytique de ces produits n'est pas négligeable et rend difficiles les interprétations. Mais les résultats sont complètement différents des précédents. Comme le montre aussi le cas de deux triacylméthanes, l'originalité des diaroylacétates d'éthyle est liée à la présence, à l'équilibre, d'au moins deux énols dont on peut réaliser l'interconversion photochimique. Cet échange se traduit par l'augmentation transitoire d'une absorption à grande longueur d'onde, dont la cinétique de décroissance thermique a été établie. Ceci constitue un photochromisme de type nouveau, d'autant plus intéressant que le phénomène de fatigue est faible chez ces composés.

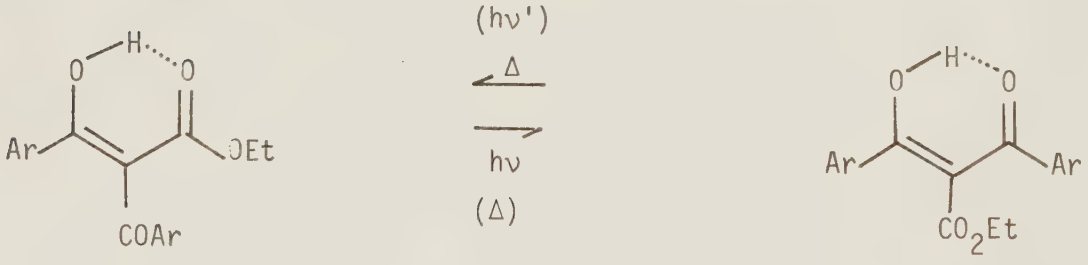
La plupart des résultats ont été obtenus par photolyse à éclairs mais la connaissance des paramètres influençant la perturbation (substituants, solvants)nous a conduit progressivement à réaliser les mêmes expériences par d'autres méthodes. C'est ainsi que le dithénoylacétate d'éthyle dans le tétrachlorure de carbone a été étudié par irradiation continue (monochromateur) et spectroscopie classique (enregistrement sur spectrophotomètres ultraviolet et infrarouge). Cette façon de procéder est difficilement applicable aux

autres composés (faible intensité et plus grande vitesse de déclin) et l'utilisation de la photolyse à éclairs était nécessaire pour assurer une détection précise et rapide des nouvelles propriétés que nous avons mises en évidence.

Nous avons montré également comment on peut atteindre les constantes de vitesse d'échange entre tautomères énoliques si on applique la méthode de calcul des constantes de vitesse par relaxation des équilibres. La perturbation lumineuse atteint ici les deux tautomères énoliques (cis-trans) et modifie leurs concentrations relatives. Il est ensuite facile de suivre par spectrophotométrie la relaxation de leur équilibre à l'état fondamental et d'en déduire les constantes de vitesse d'échange.

Cette deuxième partie met principalement en évidence les propriétés nouvelles de composés tricarbonylés et plus particulièrement celles des diaroylacétates d'éthyle dont les caractéristiques photochromes sont fondées sur une photoisomérisation cis-trans des énols et sur un retour thermique rapide vers l'état d'équilibre initial.

Le schéma suivant résume l'essentiel des propriétés que nous avons mises ici en évidence et qui sont relatives à l'échange énol-énol chez les diaroylacétates :



type Z

type E

PARTIE EXPERIMENTALE

I. PRODUITS ET SOLVANTS UTILISES

β-dicétoesters $RCO(R'CO)CHCO_2Et$

Les synthèses et propriétés des diaroylacétates d'éthyle ont été décrites dans la première partie. Chaque composé est recristallisé plusieurs fois et convenablement séché avant sa mise en solution à faible concentration (10^{-5} à 10^{-4} mole.l.$^{-1}$) de façon à obtenir en ultraviolet une densité optique de l'ordre 0,1 pour le premier maximum (vers 280 - 300 nm) et de 0,3 pour le second (260-240 nm) avec une cuve de 1 cm d'épaisseur ($8 \times 10^3 < \varepsilon < 10^4$). L'équilibration peut se faire soit très lentement (de plusieurs jours à plusieurs semaines) soit rapidement par addition de tributylamine en très faible quantité de façon à ne pas modifier le spectre d'absorption initial. Les propriétés décrites sont valables pour l'ensemble des composés $p\text{-}X\text{-}C_6H_4CO(p\text{-}YC_6H_4CO)CHCO_2Et$ (31a à 31d et 34a à 34e)

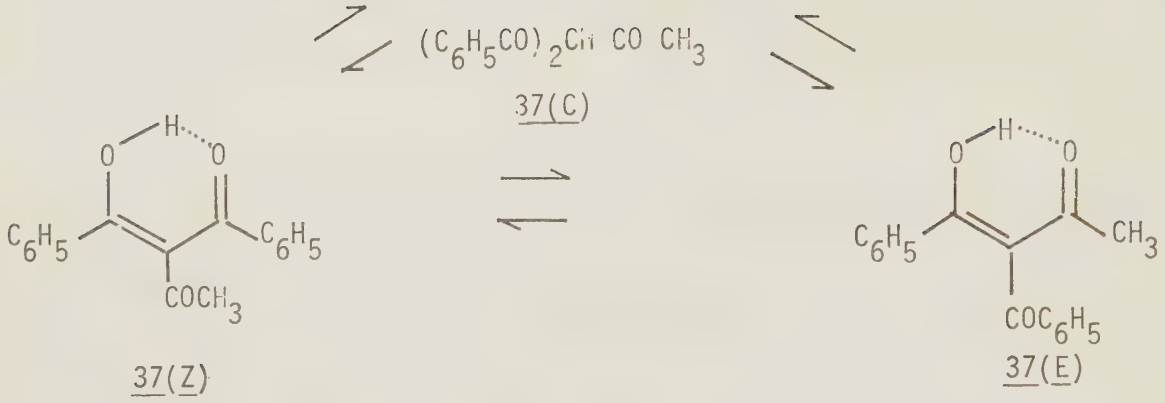
Composés β-dicarbonylés

Les β-dicétones et β-cétoesters étudiés sont des produits commerciaux et sont purifiés par les méthodes classiques de recristallisations (dibenzoylméthane, benzoylacétone, *para*-nitrobenzoylacétate d'éthyle) et de distillation (benzoylacétate d'éthyle). L'équilibration de leurs solutions est rapide et l'addition de catalyseur n'est pas nécessaire pour obtenir rapidement l'état d'équilibre.

Autres composés β,β-tricarbonulés

Dibenzoylacétone : $(C_6H_5CO)_2CHCOMe$

NONHEBEL a indiqué que ce triacylméthane se présentait sous deux formes tautomères C et E (21). Mais après une longue équilibration des solutions de ce composé en milieu peu polaire ($CDCl_3$), nous observons en fait l'existence d'un autre énol que nous notons Z :



RMN	C - H	5,92 (C)	-	-
$CDCl_3$	O - H	-	16,87 (Z)	17,32 (E)
δ(ppm)	CH_3	2,35 (C)	2,07 (Z)	2,25 (E)
	%	35 (C)	12 (Z)	53 (E)

Synthèse

Elle consiste à condenser le chlorure de benzoyle sur le sel de sodium de la benzoylacétone :

$$C_6H_5COCHNaCOMe \xrightarrow[\text{éther/Na}]{C_6H_5COCl} (C_6H_5CO)_2CHCOMe$$

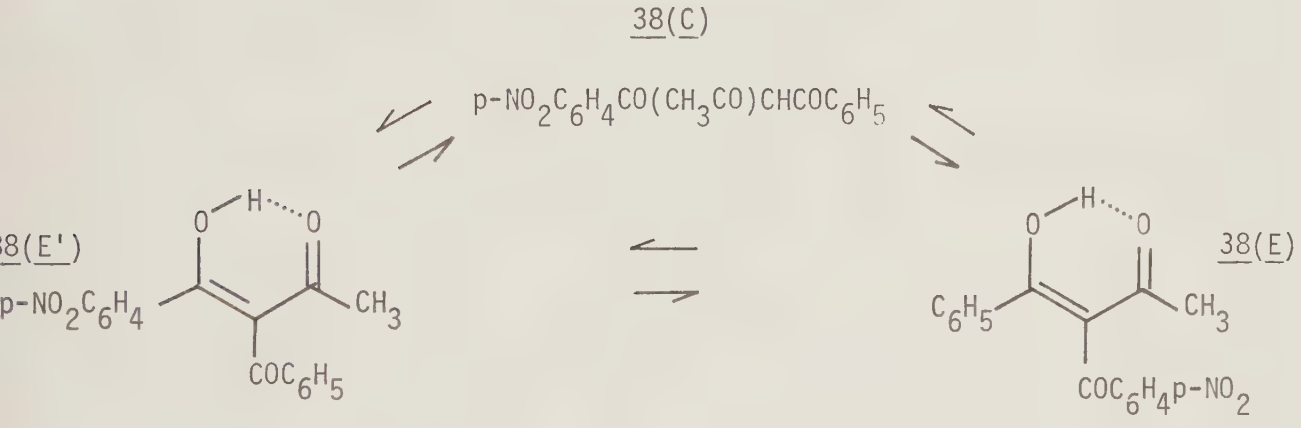
On place dans un tricol de 250 ml une solution de 1,62g de benzoylacétone (10^{-2}M) dans 150 ml d'éther anhydre. Du sodium (0,23g, 10^{-2}M) en fins morceaux, fraîchement coupés, est ajouté au milieu réactionnel qu'on maintient sous agitation magnétique et qu'on porte ensuite à reflux. Le sel de sodium précipite abondamment au bout de cinq heures. L'ensemble est refroidi et on ajoute goutte à goutte 2,11g de chlorure de benzoyle (1,5 x 10^{-2}M) et le reflux est repris pendant 24h. Après refroidissement l'excès de sodium est détruit par addition d'eau. La phase organique séparée de la phase aqueuse donne après séchage sur sulfate de magnésium et évaporation, une huile qui

cristallise lentement dans l'éthanol à 0°C. Après plusieurs recristallisations dans l'éthanol absolu on obtient un point de fusion instantanée de 150°. Les caractéristiques spectrales en RMN sont données ci-dessus.

Para-nitrobenzoylacétylbenzoylméthane :

$p\text{-}NO_2C_6H_4CO(CH_3CO)CHCOC_6H_5$

La structure de ce composé a été également discutée par NONHEBEL (21). Trois tautomères sont en présence en solutions équilibrées. Comme pour le précédent triacylméthane, nous trouvons une forme dicétonique C (10%) et deux tautomères énoliques notées E et E' en proportions voisines : E% = 42% et E'% = 48% (NONHEBEL : E% ∿E'%).



RMN	C-H	6,56	-	-
(ppm)	O-H	-	17,02 (E')	17,40 (E)
$CDCl_3$	CH_3	2,30 (C)	2,30 (E')	2,22 (E)
	%	10 (C)	48 (E')	42 (E)

Synthèse

Elle est basée sur le même principe que celle du précédent composé : condensation du *para*-nitrochlorure de benzoyle ($1,5 \times 10^{-2}$M) sur une suspension de sel de sodium de la benzoylacétone (10^{-2}M) dans l'éther anhydre. Le mode opératoire est analogue à celui décrit ci-dessus.

Dithénoylacétate d'éthyle :

Ce diaroylacétate d'éthyle nous a été offert par C. TREBAUL du Laboratoire de Synthèse Organique de l'Université de Bretagne Occidentale. La synthèse a été réalisée par condensation du chlorure de thénoyle sur le thénoylacétate d'éthyle dans la diméthylaniline (34) :

1.d Solvants

Ils sont tous de qualité spectroscopique, séchés, distillés et conservés sur sulfate de magnésium. Il est à noter que la qualité des solvants influe sur les constantes de vitesse des cinétiques observées en photolyse à éclairs et des changements dans l'origine des solvants et la nature des traitements conduisent à des résultats différents. L'ordre de grandeur est malgré tout respecté et pour un échantillon donné, la reproductibilité des mesures est très bonne.

II. MESURES DU RENDEMENT QUANTIQUE D'EMISSION DES LAMPES*

Nous avons mesuré le rendement quantique d'émission de lampes à oxygène en fonction de l'énergie dissipée dans les condensateurs. Les résultats donnés ci-dessous concernent des tubes à éclairs de géométrie voisine de celles utilisées dans notre étude des diaroylacétates d'éthyle. Comme le gaz de remplissage est le même, la longueur efficace d'irradiation identique et les caractéristiques des circuits électriques également les mêmes, l'évolution de l'intensité lumineuse des lampes à éclairs avec l'énergie reste la même (figure 26).

La méthode utilisée est celle de HATCHARD et PARKER (56). L'actinomètre est une solution 6×10^{-3} M de ferrioxalate de potassium et 0,1 N en H_2SO_4. Les mesures sont réalisées dans une cuve en Pyrex de 20 cm de long et 12 mm de diamètre contenant 20 cm^3 de la solution d'actinomètre. Cette cuve est placée entre deux lampes à oxygène (longueur en quartz efficace : 20 cm) et parallèlement à celles-ci. Dans de telles conditions l'actinomètre absorbe 99% de la lumière dans la région spectrale 300-400 nm. Dans le tableau ci-dessous nous donnons à différentes énergies W l'intensité lumineuse exprimée en quanta par éclairs

* en collaboration avec J. MAHUTEAU-CORVEST

qui représente pour notre montage (lampes à oxygène , cuves en Pyrex et ensemble réflecteur) la variation du rendement d'irradiation avec l'énergie $1/2\ C\ V^2$ emmagasinée dans les condensateurs :

Energie W (joules)	125	195	280	550	630	720
10^{-18} x I_0 quanta/éclairs	0,9	1,4	2,6	6,4	8,2	10,5

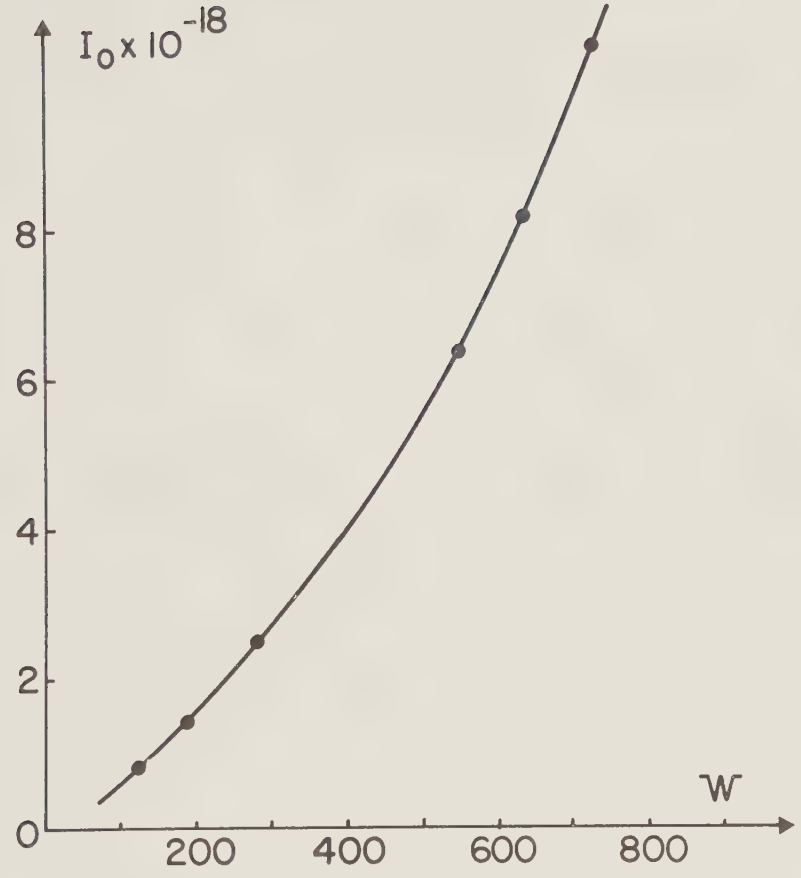
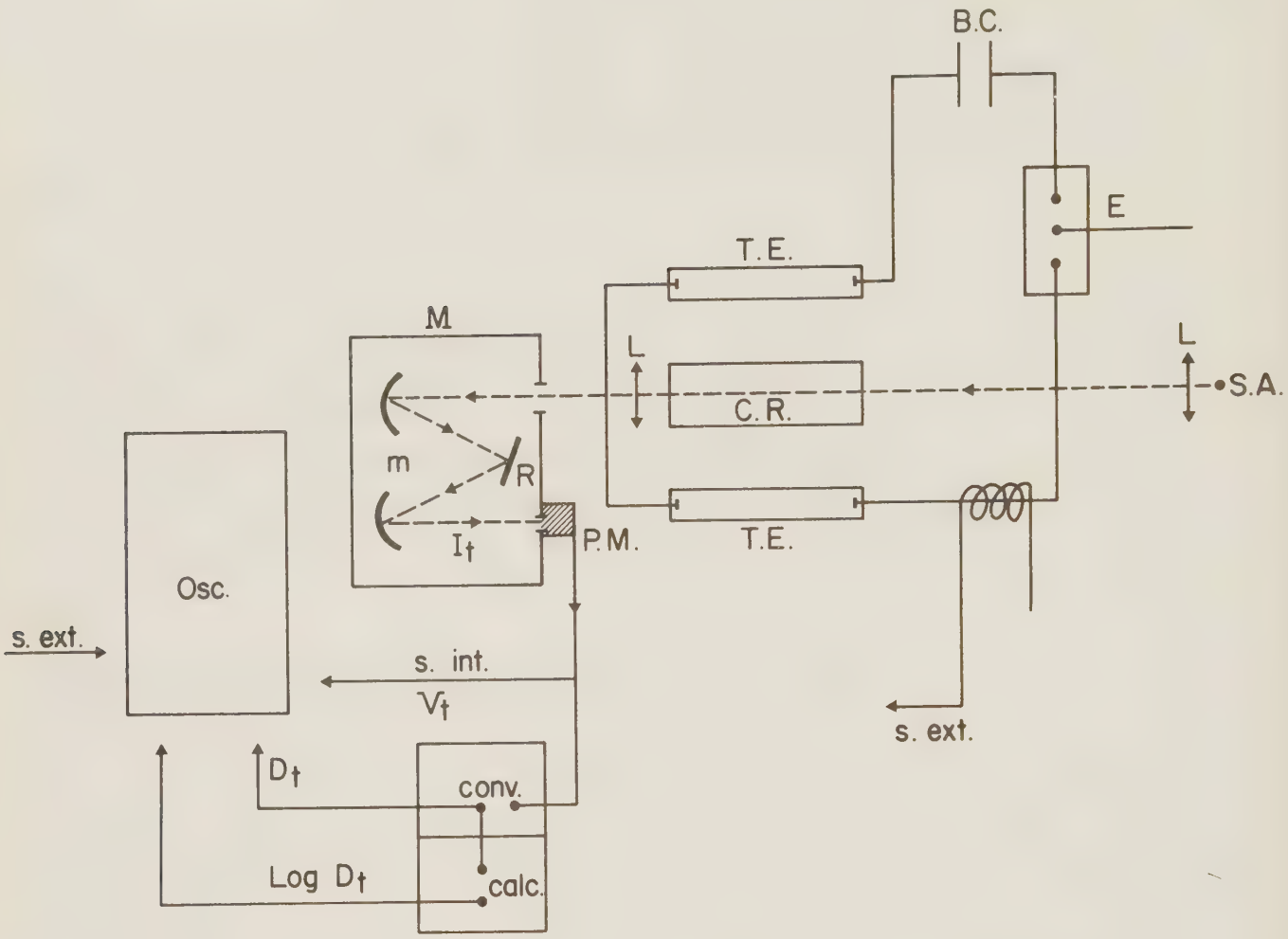


Figure 26 - Rendement quantique d'émission des lampes à oxygène (quantas/éclairs) avec l'énergie électrique W (en Joules) dissipée dans les condensateurs.

III. MATERIEL ET ACCESSOIRES UTILISES EN SPECTROPHOTOMETRIE CINETIQUE*

Schéma général de l'installation



Légende - T.E. : tubes à éclairs d'excitation ; C.R. : cuve à réaction ;
B.C. : condensateurs ; S.A. : source d'analyse ; L : lentilles ;
P.M. : photomultiplicateur ; E : éclateur ; conv. : convertisseur ;
calc. : calculateur ; Osc. : oscilloscope ; M : monochromateur ;
s.int(ext): synchronisations ; m : miroirs ; R : réseau.

---

* en collaboration avec François OLLIVIER

3.a Cuves à réaction

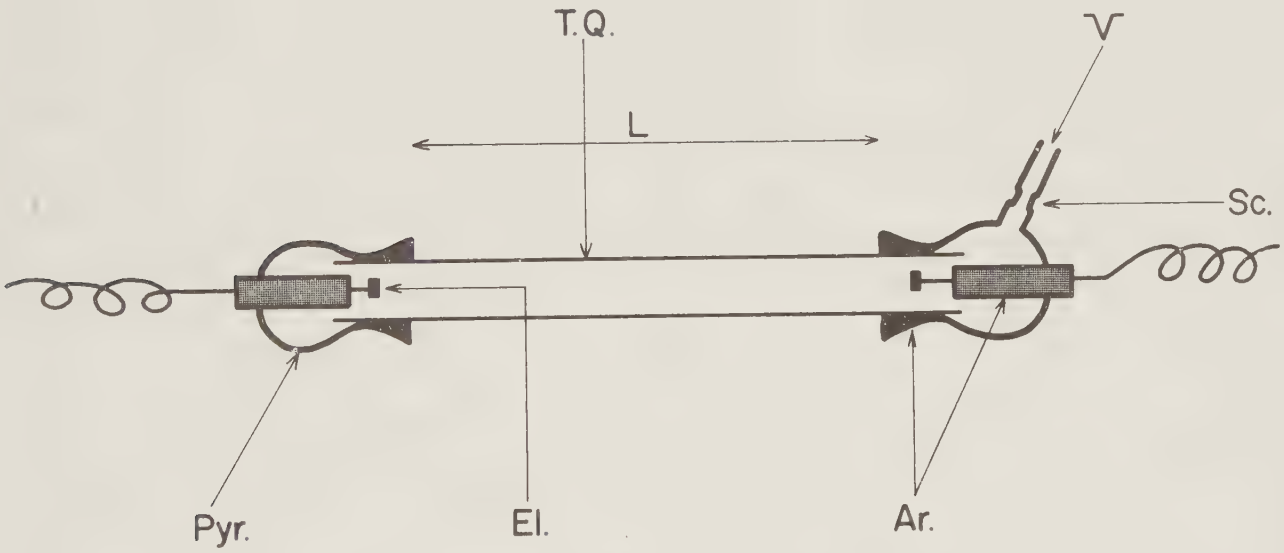
Elles sont cylindriques (diamètre intérieur de 1 à 1,5 cm) et ont un trajet optique de 20 cm de long. Pour filtrer les longueurs d'onde inférieures à 300 nm on utilise des cuves soit en Pyrex soit en quartz à double enveloppe pour l'introduction de solutions filtrantes. Elles sont munies d'une tubulure centrale en verre Pyrex ou d'un raccord quartz-Pyrex pour les dégazages sous vide poussé et les scellements sous vide.

Les deux lampes à éclairs sont disposées de part et d'autre de la cuve à réaction et placées dans un boîtier réflecteur cylindrique recouvert d'oxyde de magnésium de façon à obtenir un rendement d'excitation maximum.

3.b Lampes d'irradiations-éclateurs

Lampes de photolyse

Les tubes à décharge de photolyse sont réalisés au laboratoire conformément au schéma de la figure suivante :



Légende - T.Q. : tube en quartz ; V : vide et remplissage ; Sc.: scellement ; Ar : Araldite ; El. : électrodes ; Pyr. : Pyrex ; L = 20 cm.

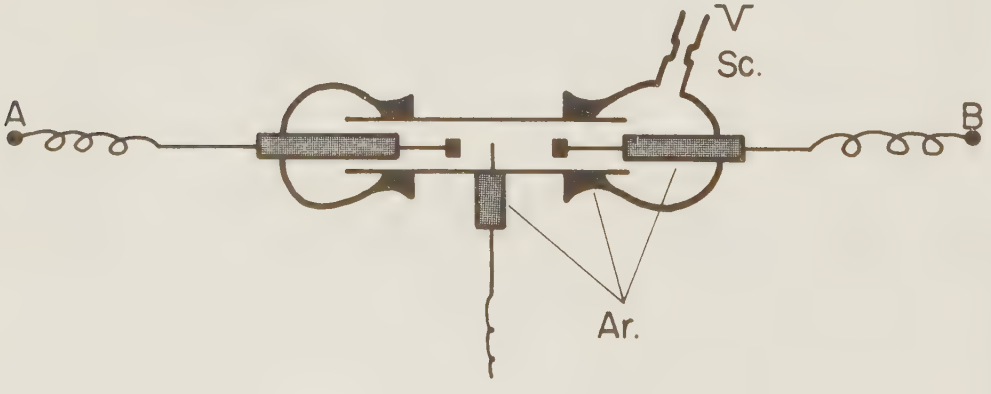
Un tube en quartz de 25 cm de long, 15 mm de diamètre intérieur et 19 mm de diamètre extérieur est soudé aux embouts en Pyrex avec de l'araldite. Les électrodes sont en tungstène poli et sont également soudées aux embouts avec de l'araldite. La distance séparant les électrodes est de 22 cm et leurs surfaces circulaires en regard ont un diamètre de 1 cm.

Un des embouts se termine par un tube capillaire permettant de vider puis de remplir le tube. Le tube une fois rempli est scellé, ce qui n'exclut pas la possibilité de recharge grâce au capillaire.

Un vide poussé n'est pas nécessaire. Il est en effet préférable surtout si le gaz de remplissage est peu coûteux, comme l'oxygène, de faire un vide d'environ 1 à 2 Torr puis d'effectuer un premier remplissage à faible pression (quelques dizaines de Torr). On peut alors effectuer quelques éclairs pour déshydrater et dégazer les électrodes. On refait enfin le vide et on remplit à la pression de gaz désirée (oxygène : 5 Torr, krypton : 20 à 50 Torr).

Les lampes ainsi construites ont l'avantage de permettre des décharges à très grande énergie sans risques de ruptures (implosions). En effet pendant l'éclair, la variation de pression dans les régions froides (derrière les électrodes) est faible et l'onde de choc est répartie sur une grande surface. Elles sont par ailleurs de fabrication simple, peu coûteuses et utilisables pour des milliers d'éclairs sans nouveau remplissage. Cependant après un long usage, leurs caractéristiques peuvent évoluer surtout en ce qui concerne leur durée demi-amplitude (celle-ci passe de 15 µs à 80 µs). On peut alors si on le juge nécessaire, retrouver les caractéristiques initiales grâce à un nouveau remplissage.

Eclateurs E



Légende - V:vide et remplissage ; Sc.: scellement ; Ar. : Araldite

La distance entre les électrodes extrêmes (identiques aux précédentes) est de 1 cm. Une troisième électrode centrale permet la commande de la décharge, c'est-à-dire la fermeture rapide du circuit entre A et B. Le gaz de remplissage est de l'azote sous une pression suffisante pour obtenir une tension disruptive supérieure à la tension maximale d'utilisation (une pression de 600 Torr correspond environ à 20 kV de tension disruptive entre électrodes).

Le temps de réponse de l'éclateur à une impulsion de commande de 35 kV est négligeable.

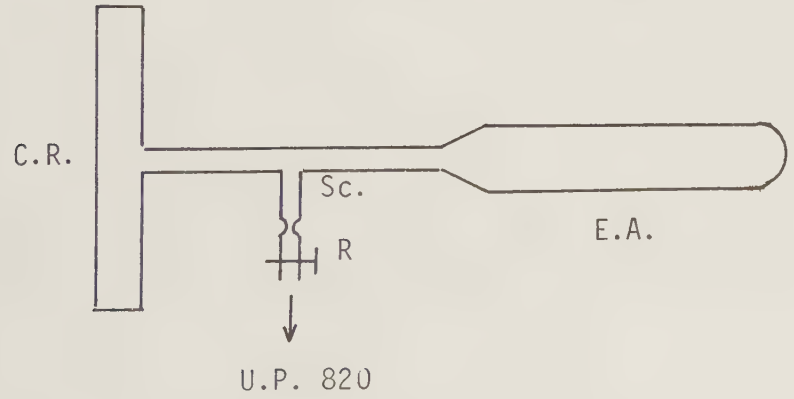
Cet éclateur est également de très faible coût, robuste et utilisable très longtemps sans nouveau remplissage de gaz.

Montage réalisé (cf. schéma général)

Deux lampes à oxygène (5 Torr, tension disruptive 5 à 6 kV) sont montées en série avec l'éclateur (600 Torr d'azote, tension disruptive 20 kV). Pour un groupe de condensateurs de 10 µF , l'ensemble peut être utilisé très longtemps à des énergies variant entre 180 et 1200 joules ($\frac{1}{2}$ CV^2, avec 6 kV < V < 16 kV). La synchronisation externe est réalisée grâce à une tension obtenue par induction de courant dans un bobinage fait autour du câble du circuit de décharge des condensateurs dans les lampes ($L \frac{di}{dt}$). Le déclenchement du balayage en temps peut aussi être obtenu en synchronisation interne grâce au signal $V_t = kI_t$ lui-même.

3.c Dégazage poussé des solutions

Une bonne désoxygénation étant nécessaire, en vue de la mise en évidence de la nature des états excités, nous avons mis au point un procédé de dégazage poussé des solutions directement dans la cuve.



Cette méthode classique (43) consiste à effectuer des cycles de pompage sous vide dans l'enceinte où se trouve la solution à dégazer. La solution est introduite dans une enceinte annexe (EA) qu'on plonge dans de l'azote liquide. L'ensemble (CR et EA) est alors mis sous vide grâce à une unité de pompage pour vide élevé BEAUDOIN UP 820 constituée par une pompe de vide primaire à palette et une pompe à diffusion d'huile pour vide secondaire (couramment avec le montage réalisé : 6×10^{-6} Torr en deux heures de fonctionnement ; minimum de pression : 1×10^{-6} Torr). Après avoir fermé le robinet R, l'enceinte E.A. est remise à température ambiante et les gaz dissous dans le solvant sont libérés facilement lorsque celui-ci est volatil (benzène, hexane, éthanol). Pour des solvants plus visqueux (éthylène glycol, paraffines), il est nécessaire de chauffer légèrement le milieu à dégazer. Ce procédé est efficace et l'oxygène dissous est totalement exempt de la solution après trois ou quatre cycles de pompage.

Il suffit enfin de sceller l'ensemble C.R. et E.A. en Sc. tout en tirant sous vide. Après réchauffement, la solution peut être transférée en C.R. et être utilisée facilement dans l'appareil.

Remarques - Il s'est produit parfois au cours de ces expériences des ruptures de l'enceinte annexe. Elles peuvent se produire pour deux raisons. Nous avons constaté que la mauvaise cristallisation des solvants hydroxylés (alcools) en était la principale. C'est en effet avec ce type de solvant que les ruptures sont les plus fréquentes aussi bien pendant les cycles qu'après le scellement. D'autre part, la succession trop rapide des cycles refroidissement - pompage - réchauffement est à éviter (30 mn par cycle est une bonne moyenne).

3.d Caractéristiques des constituants principaux de l'appareillage

Condensateurs de photolyse de 5 µF chacun, placés en parallèle (10 µF), chargeables jusqu'à 25 kV ($W(\text{joules}) = 5V^2$; V exprimé en kV) et se déchargeant très rapidement.

Deux types de *source d'analyse* (S.A) ont été utilisés :

- lampe à iode spéciale pour appareils de laboratoire (14V-70W) en quartz (Philips). Son spectre et son flux lumineux sont bons. Cette lampe à incandescence de faible coût suffit en général pour les mesures dans le visible. Son alimentation est assurée par une batterie d'accumulateurs associée

à un rhéostat permettant de faire varier la tension d'alimentation (donc le flux lumineux);

- lampe Arc-Xénon XBO 150 W/4 (OSRAM). Cette lampe au xénon à haute pression est une lampe de décharge à arc court émettant un spectre lumineux très étendu : du court ultraviolet (enveloppe en SUPRASIL) jusqu'au proche infrarouge. Cette source de lumière est indispensable pour les mesures dans l'ultraviolet.

Un spectromètre SPEX 1700 III est utilisé en monochromateur grâce à l'adaptation d'une fente de sortie réglable. C'est un appareil du type CZERNY-TURNER. Principales caractéristiques : réseau R à 1200 traits/mm. Etendue spectrale 1800 Å-15000 Å, dispersion moyenne entre 2000 et 7000 Å : 11 Å/mm.

Le tube photomultiplicateur (P.M.) est un tube RCA IP 28 de réponse spectrale dans l'ultraviolet et l'infrarouge. La tension d'alimentation utilisable est comprise entre 500 et 1250 V.

Un oscilloscope TEKTRONIX à mémoire type 564 B permet l'enregistrement des phénomènes rapides (jusqu'à 10 µs par division) en balayage unique. Le déclenchement de la base de temps peut être fait grâce à une synchronisation interne ou externe. Le relevé de l'enregistrement est fait point par point sur un papier millimétré ou par photographie prise grâce à une caméra POLAROID. Le document obtenu rapidement par ce dernier procédé doit être utilisé avec précaution étant donné certaines distorsions dans le cliché réalisé.

Un convertisseur de transmission de lumière en densité optique est adapté entre la tension de sortie du photomultiplicateur et l'entrée de l'oscilloscope. Après la mise en mémoire de $V_o = KI_o$ (I_o intensité de lumière transmise par la solution avant le déclenchement de la cinétique) ce calculateur analogique effectue à chaque instant la différence $\log V_o - \log V_t = \log \frac{I_o}{It}$ qui n'est autre que la densité optique D_t (ou ΔD_t) de la solution à la longueur d'onde de mesure et à l'instant t. Les variations D_t (ou ΔD_t) = f(t) sont ainsi obtenues directement sur l'oscilloscope.

Le traitement des données cinétiques est réalisé grâce à un *calculateur analogique* qui peut calculer les variations de $\log D_t = f(t)$. Dans ce cas l'obtention d'une droite sur l'oscilloscope indique que $D_t = f(t)$ suit une loi exponentielle.

IV. MODES OPERATOIRES DE MISE EN EVIDENCE ET D'ETUDES DES PROPRIETES DES DIAROYLACETATES D'ETHYLE ET DE LEURS HOMOLOGUES EN PHOTOLYSE A ECLAIRS

Après avoir examiné entre 300 nm et 600 nm le comportement d'ensemble de la solution sous l'action d'un éclair lumineux intense (500 à 1000 J dans deux lampes, par bonds de 50 nm espacés d'au moins deux minutes à haute énergie), on peut se placer à une longueur d'onde où se manifeste une modification de l'état de la solution : augmentation ($\Delta D > 0$) ou diminution de la transmission de la solution ($\Delta D < 0$). On remplace cette solution irradiée par une solution fraîche et l'examen général est réalisé dans l'ordre suivant :

- étude à balayage rapide - effets de filtres - rendement en produit transitoire ;
- mesures des variations de D_t ou ΔD_t avec la longueur d'onde : spectre transitoire ;
- ordre de la cinétique de déclin ;
- catalyse du déclin ;
- nature de l'état excité intermédiaire ;
- irradiation au monochromateur.

4. Etudes en balayage rapide

Deux cas peuvent se présenter : variation positive de densité optique ou variation négative. La détection en transmission est suffisante dans ce cas.

Cas d'une variation $\Delta D>0$ (exemple: figure 11)

Après avoir repéré à la longueur d'onde choisie les valeurs 0% (source d'analyse S.A. masquée) et 100% (toute lumière de S.A. traversant la solution) et chargé les condensateurs, deux courbes a et b sont enregistrées par balayage unique en temps de l'oscilloscope à mémoire ;

a S.A. masquée : donne le parasite lumineux attaquant le photo-multiplicateur ;

b S.A. analysant le milieu réactionnel : mise en évidence de la formation rapide d'une absorption de lumière pendant l'éclair d'excitation.

N.B. L'écart x_o = 0%-100% doit correspondre à environ six divisions de l'oscilloscope en Y (de 2V à 0,5V/division). Pour de faibles variations de transmission il est possible, après avoir repéré la valeur en volts de cet écart x_o, d'enregistrer uniquement le 100% et ensuite d'augmenter la sensibilité de la voie Y (jusqu'à 0,1 V/div.).

Cas d'une variation $\Delta D < 0$: (exemple: figure 21)

Après avoir mesuré l'écart x_o (0%-100%) en volts, on repère la trace du 100% de transmission. Comme ci-dessus les courbes notées (a) et (b) sont enregistrées à des balayages rapides en temps et donnent des variations positives de transmission. Pour faciliter la comparaison il est possible de décaler la trace du 0% jusqu'à celle de 100%. Par ce procédé la courbe (b) se situe au-dessus de la courbe (a).

Effets de filtres (exemples figures: 12 et 13)

Les cuves à double enveloppe en quartz permettent à la fois une thermorégulation du milieu réactionnel (effet de température venant de l'extérieur) et l'examen de l'influence de la nature des longueurs d'onde d'excitation sur le rendement en espèce transitoire. Dans le cas de nos études, la lumière ultraviolette a été filtrée:

- soit par l'acétone dont l'absorption est comprise entre 320 et 220 nm (λ_{max} = 280 nm) et qui permet de montrer qu'en filtrant les grandes longueurs d'onde, on annule la formation d'espèces transitoires à partir des composés absorbant vers 280-350 nm ;

- soit par le benzène absorbant fortement entre 265 et 220 nm (λ_{max} vers 250-260 nm) et très faiblement entre 270 et 300 nm, afin d'éliminer les phénomènes prenant naissance dans l'excitation de composés absorbant à courtes longueurs d'onde.

L'utilisation de cuves en verre filtrant toutes les radiations de grande énergie (λ < 300 nm) sélectionne également la gamme d'excitation.

Rendements en produit transitoire (exemple: figure 14)

La relation entre la quantité de produit transitoire formé et l'énergie lumineuse s'obtient en mesurant, à un instant donné, la variation de densité optique ΔD(ou $|\Delta D|$) avec l'énergie W dissipée dans les lampes. La solution revenant parfois lentement à l'état initial et l'effet thermique

extérieur augmentant avec l'énergie, il est nécessaire d'espacer les mesures de plusieurs minutes.

La détection d'une tension proportionnelle à la densité optique est ici la méthode la plus commode. Dans tous les cas, cette tension, mesurée entre 200 et 700 J, suit la même évolution que le rendement lumineux I_o des lampes avec l'énergie $W = \frac{1}{2} CV^2$.

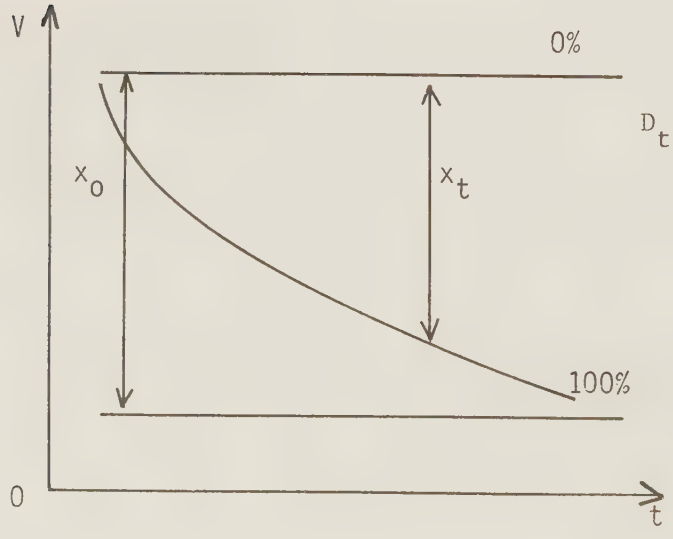
4.b Détermination du spectre transitoire

Cette étude consiste à mesurer, à énergie constante, les variations de la densité optique D(ou ΔD) avec la longueur d'onde. Lorsque la photolyse n'est pas négligeable il est nécessaire de changer plusieurs fois la solution à irradier. La longueur d'onde est obtenue en général à 10 Å près (fente de sortie e $\sim$ 0,5 mm) de façon à avoir suffisamment d'intensité lumineuse I pour exciter le photomultiplicateur. On peut utiliser une meilleure résolution (e < 0,5 mm) lorsque I est suffisamment grand pour donner une bonne tension V = kI à la sortie du photomultiplicateur.

La reproductibilité en énergie W est assurée avec soin et les mesures suffisamment espacées. Le tracé point par point se fait de 50 Å et, autour du maximum, de 10 Å en 10 Å.

Deux procédés de détection ont été utilisés : en transmission ou en densité optique. Les modes opératoires sont les suivants :

Détection en transmission



$$D_t (\text{ou } \Delta D_t) = \log_{10} \frac{I_o}{I_t} = \log \frac{x_o}{x_t}$$

Après avoir tracé le 0% (S.A. masquée) et le 100% (S.A. traversant une solution pouvant déjà absorber) on relève à un même instant t la valeur x_t, déflection de l'oscilloscope proportionnelle à I_t. On note x_o cette même déflection en l'absence d'absorption $x_o = kI_o$. On calcule ainsi point par point $\log \frac{x_o}{x_t} = D_t$. Si la solution possède déjà une absorption par référence au solvant pur il s'agit d'une valeur ΔD_t telle que :

$$\Delta D_t = D_t - D_i = \log \frac{X_o}{x_t} - \log \frac{X_o}{x_o}$$

où X_o est la déflection de l'oscilloscope obtenue entre le 0% et le solvant pur, et D_i la densité optique de la solution avant l'excitation. On a alors ΔD positif ou négatif selon la valeur de D_t par rapport à D_i. En changeant de longueur d'onde on maintient, grâce au réglage de la tension d'alimentation du photo-multiplicateur ou de la lumière incidente sur ce tube (réglage des fentes du monochromateur, diaphragme des lentilles), une déflection x_o suffisamment grande pour augmenter la précision des calculs (x_o de l'ordre de 6 cm et $kx_o > 1$ volt). Lorsque cela est possible on maintient x_o constant pour limiter les calculs.

Ce procédé de calcul est long mais donne une valeur chiffrée de la densité optique obtenue pour une cuve de 20 cm, ce que ne fait pas le procédé suivant qui est cependant beaucoup plus rapide et plus commode.

Détection en densité optique

Ce procédé donne très rapidement l'allure du spectre transitoire. Le convertisseur donne pour chaque longueur d'onde une tension proportionnelle à la densité optique. Après avoir réglé précisément le zéro de concentration en espèce transitoire (c'est-à-dire D_i ou D = O si la solution n'absorbe pas au départ) à chaque longueur d'onde, on peut obtenir sur un même cliché les variations du coefficient d'absorption avec la longueur d'onde de détection.

Cette méthode détermine en quelques opérations les maximums d'absorption sans avoir à s'assurer d'un x_o constant et sans calcul manuel.

4.c Cinétiques de déclins

Pour s'assurer de la décroissance exponentielle des absorptions transitoires D ou ΔD, deux procédés sont utilisés :

a) calcul de la densité optique à partir de la transmission puis application de la méthode des moindres carrés aux variations de log D_t dans le temps pour calculer la constante de vitesse k ;

b) un calcul automatique grâce au convertisseur et au calculateur analogique ; on a dans ce cas deux possibilités pour exploiter les mesures :

. en faisant varier l'énergie W on modifie ΔD_o et si la cinétique est du premier ordre, le temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$ (valeur de t où $\Delta D_t = \frac{\Delta D_o}{2}$) ne doit pas être changé ($\tau_{1/2} = \frac{0,693}{k} = 0,693\ \tau$, τ durée de vie);

. on examine les variations de log ΔD_t dans le temps grâce au calculateur analogique.

Remarques - Les constantes de vitesse mesurées ont la même valeur d'une longueur d'onde à l'autre mais la précision des calculs est augmentée au voisinage des maximums d'absorption.

4.d Etude de la catalyse basique (figure 17)

L'étude cinétique de la catalyse basique du dibenzoylacétate d'éthyle est réalisée à partir d'une solution équilibrée de ce diaroylacétate d'éthyle dans l'hexane séché sur sulfate de magnésium. On ajoute dans une partie de cette solution de la tributylamine de façon à réaliser une deuxième solution de concentration X_o en amine. Par dilutions successives de la seconde avec la première on réalise des solutions équilibrées à concentration constante en dibenzoylacétate pour des quantités variables C_B d'amine (X_o, $\frac{X_o}{2}$, $\frac{X_o}{4}$, ..., $\frac{X_o}{128}$, 0). Les constantes de vitesse peuvent être mesurées par l'un ou l'autre des procédés indiqués au paragraphe 4c .

Pour avoir une meilleure précision de mesure, on se place au maximum d'absorption de l'espèce transitoire et à énergie suffisamment élevée (500 à 700 J) pour obtenir une variation de densité optique de 0,3 - 0,4 (calcul manuel à partir de la transmission) ou de quelques volts (4 - 5 V) si on utilise le convertisseur.

Les mesures sont reproductibles d'un éclair à l'autre, la solution revenant à son état d'équilibre initial. Les constantes de vitesse du premier ordre observées s'écrivent $k = k'_{C_B} + k_o$ où k_o est l'ordonnée à l'origine de la variation linéaire de k avec C_B, concentration en amine présente dans le milieu.

4.e Etats excités

Les essais de mise en évidence d'éventuels états triplets intermédiaires sont faits soit dans les solvants organiques habituels (benzène, hexane, éthanol), convenablement désoxygénés, soit dans des solvants visqueux désoxygénés ou non (paraffines BDH de grande viscosité, éthylèneglycol). Dans de telles conditions d'étude et avec notre appareillage, utilisé en détection spectrographique ou spectrophotométrique, aucune absorption de type triplet-triplet à grande longueur d'onde (λ > 400 nm) n'a été repérée pour les diaroylacétates. Nous avons tenté d'inhiber les réactions observées, ou du moins de modifier leur nature, en présence d'oxygène ou de pipérylène connus comme désactivateurs de triplets.

4.f Irradiation continue du dithénoylacétate d'éthyle

On a utilisé un monochromateur de haute intensité "BAUSCH et LOMB" muni d'un arc à vapeur de mercure haute pression "OSRAM HBO 200 W" et d'un réseau à 1200 traits/mm, avec une bande passante de 20 nm. L'irradiation est effectuée à 300 nm. Le faisceau de lumière converge directement dans la cuve spectroscopique où l'on place la solution équilibrée de dithénoylacétate d'éthyle. Aussitôt après irradiation, le spectre de la solution ainsi obtenue est enregistré rapidement sur un spectrophotomètre ultraviolet ou infrarouge.

Temps d'irradiation

Le temps optimum d'irradiation est d'environ une minute pour une lampe neuve. Au-delà de ce temps, le rendement n'augmente pas et l'intense absorption de lumière finit par dégrader les produits en solution.

Détection ultraviolette

Le spectre ultraviolet est enregistré aussitôt sur un appareil LERES-SPILA. Il est ainsi possible d'obtenir un bon faisceau isobestique mettant en évidence la disparition photochimique d'une espèce absorbant à courte longueur d'onde et l'augmentation de la quantité d'une autre à basse énergie (λ_{max} = 365 nm). L'évolution thermique du retour est également aisée à suivre. La cuve utilisée pour l'irradiation est une cuve de 1 cm en quartz. La concentration de la solution est de 10^{-5}M environ et les solvants sont l'hexane ou le tétrachlorure de carbone.

Détection infrarouge

On examine le comportement des deux bandes carbonyle ester aussitôt après irradiation dans une cuve spectroscopique à fenêtres en CaF_2. L'appareil utilisé est un PERKIN-ELMER 225 de haute résolution qui permet une séparation nette des fréquences d'absorption caractéristiques de la forme dicétonique ($\bar{\nu}$ CO ester à 1750 cm^{-1}) et d'une forme énolique ($\bar{\nu}$ CO ester conjugué et non chélaté à 1720 cm^{-1}. Alors que le recouvrement des bandes à 1750 cm^{-1} est parfait, on observe, après chaque irradiation, une augmentation de l'intensité de celle à 1720 cm^{-1} suivie de son retour thermique à l'intensité initiale. Ces observations sont reproductibles et bien que de faibles intensités, elles sont concluantes qualitativement grâce aux hautes performances de l'appareil utilisé. La mise au point de ces expériences est délicate étant donné la rapidité des cinétiques à mesurer.

Conditions opératoires

Temps d'irradiation à 300 nm : 1 à 2 minutes
Solution : environ 10^{-3}M dans le tétrachlorure de carbone
Cuve : cuve de 3 cm de long avec fenêtres en CaF_2.

Remarques - a) Le phénomène est beaucoup plus difficile à mettre en évidence en infrarouge qu'en ultraviolet. Cela provient à la fois de la forte différence de valeurs entre les coefficients d'extinctions moléculaires dans les deux types de spectroscopies et de la nécessité d'opérer en solution plus concentrée en infrarouge pour obtenir des absorptions d'intensité convenable entre 1800 et 1700 cm^{-1} .

b) Des essais pour reproduire les mêmes expériences avec les autres diaroylacétates ont donné des résultats peu intéressants. Les vitesses de déclin sont plus rapides et les changements de caractéristiques spectrales sont faibles.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, après nous être attachés à l'étude structurale et cinétique de diacylacétates d'éthyle dans l'état fondamental, nous avons mis en évidence, par photolyse à éclairs, les propriétés photochimiques de diaroylacétates d'éthyle et de quelques composés énolisables apparentés.

Nous avons défini, dans une première partie, la structure des tautomères cétoniques et énoliques existant dans des solutions équilibrées de plusieurs diacylacétates d'éthyle. Pour ces espèces β,β'-tricarbonylées, nous avons également examiné en détail l'influence des nombreux facteurs pouvant modifier les constantes d'équilibres cétone-énols et énols-énols.

La polarité du milieu et l'encombrement stérique des substituants sont les deux principaux paramètres qui déterminent la stabilité de la forme tricarbonylée par rapport aux énols. Nous avons montré que ces effets sont particulièrement importants chez le dibenzoylacétate d'éthyle et ses dérivés substitués en para sur les phényles par des groupements de polarités différentes : pour ces composés, la stabilité des formes énoliques croît avec le caractère électroattracteur des substituants.

Après avoir mis en évidence et identifié chez les diacylacétates d'éthyle étudiés deux types d'énols chélatés (isomères E-Z), nous avons montré que la stabilité de ces tautomères externes dépend essentiellement de l'importance de la gêne stérique dans les structures énoliques de type E. C'est pourquoi les énols de type Z, chez lesquels la gêne stérique est plus faible, sont majoritaires chez les diaroylacétates d'éthyle. En outre, nous avons suggéré que les différences de pouvoir accepteur de proton entre carbonyle ester et carbonyles cétoniques interviennent également pour déterminer le site de la liaison hydrogène intramoléculaire dans les énols de chacun des β-dicétoesters étudiés.

Par résonance magnétique nucléaire, nous avons constaté qu'aux signaux hydroxyle énoliques résonnant aux champs les plus forts correspondent, chez les diaroylacétates d'éthyle, les énols les plus stables. En conséquence, pour ces composés, la force de la liaison hydrogène intramoléculaire dans les énols ne peut être reliée, de façon simple, à la valeur du déplacement

chimique de l'hydroxyle énolique comme cela peut se faire pour d'autres structures énoliques chélatées.

Après cette étude structurale, nous avons abordé l'aspect cinétique de l'énolisation du dibenzoylacétate d'éthyle en solvant organique apolaire aprotique, sans addition de catalyseur. Nous avons montré que la cinétique de disparition de la forme tricarbonylée est du premier ordre. La mesure des grandeurs d'activation nous a conduit à proposer, à titre d'hypothèses, deux mécanismes d'énolisation non catalysée. Il est en fait difficile d'exclure totalement la possibilité d'une catalyse due à des traces d'impuretés présentes dans les solvants et pour cette raison, nous n'avons pu parvenir, dans ce chapitre, à des conclusions définitives.

Après avoir défini précisément les propriétés de plusieurs diaroylacétates d'éthyle en solutions équilibrées, nous avons abordé, dans une deuxième partie, l'examen du comportement photochimique de tels systèmes au moyen de la photolyse à éclairs. Cette technique nous a permis, pour la première fois, à notre connaissance, de mettre en évidence l'interconversion entre les tautomères énoliques de composés tricarbonylés.

Par spectrophotométrie cinétique, nous avons suivi la relaxation à l'état fondamental de l'équilibre entre les énols du dibenzoylacétate d'éthyle. L'irradiation de solutions équilibrées de ce composé conduit à l'apparition transitoire d'une absorption de lumière dont le maximum est décalé vers les grandes longueurs d'onde par rapport au spectre de la solution équilibrée. Nous avons montré que cette absorption correspond à la formation d'une concentration en énol de type E supérieure à celle de l'équilibre. Nous avons en outre établi la cinétique de retour à la transparence initiale. Ceci constitue une photochromie de type nouveau qui trouve son origine dans la photoisomérisation E-Z des énols externes d'un même β-dicétoester. Après avoir mis en évidence la généralité de ce phénomène chez les diaroylacétates d'éthyle, nous avons constaté qu'un accroissement de conjugaison dans les structures énoliques de type E coïncide avec un déplacement bathochrome du maximum d'absorption transitoire. Cette dernière observation permet donc d'envisager la synthèse de composés présentant des propriétés photochromes intéressantes.

D'autre part, nous avons indiqué comment il est possible de mettre à profit cette perturbation d'équilibre énol -énol pour calculer les

constantes de vitesse d'échange entre les deux tautomères énoliques d'une même molécule symétrique comme le dibenzoylacétate d'éthyle.

Afin d'examiner la généralité du comportement photochrome chez les systèmes énolisés, nous avons étendu nos études en photolyse à éclairs à d'autres composés β-dicarbonylés et β,β'-tricarbonylés. Il s'avère que la photochromie paraît limitée aux systèmes présentant deux énols chélatés E et Z photoisomérisables, à l'exclusion des systèmes ne présentant qu'un seul type d'énol. Nous avons pu détecter, en particulier chez le dithénoylacétate d'éthyle, un cycle photochromique non seulement par photolyse à éclairs, mais aussi avec les techniques spectrométriques usuelles (UV et IR). Les mêmes phénomènes ont été observés pour deux diaroylacétones tandis qu'il n'en va pas de même pour quatre composés β-dicarbonylés que ne présentent à l'équilibre qu'un seul énol chélaté.

BIBLIOGRAPHIE

1. S. FORSEN et M. NILSSON, "Enolization" dans "The Chemistry of the carbonyl group", Vol.2, Interscience Publishers, Londres,1970,p.157.
2. a) J.L. BURDETT et M.T. ROGERS, J.amer.chem.Soc.,1964,86,2105.
   b) M.T. ROGERS et J.L. BURDETT, Canad.J.Chem.,1965,43,1516.
   c) J.L. BURDETT et M.T. ROGERS, J.phys.Chem.,1966,70,939.
3. G. ALLEN et R.A. DWEK, J.chem.Soc.(B),1966,p.161.
4. D.J. SARDELLA, D.H. HEINERT et B.L. SHAPIRO, J.org.Chem.,1969,34,2817.
5. D.E. WILLIAMS, Acta crystallogr.,1966,21,340.
6. G.R. ENGEBRETSON et R.E. RUNDLE, J.amer.chem.Soc.,1964,86,574.
7. a) B. EISTERT, F. ARNDT, L. LOEWE et E. AYCA, Chem.Ber.,1951,84,156.
   b) R.D. CAMPBELL et H.M. GILOW, J.amer.chem.Soc.,1960,82,2389.
   c) D.V.C. AWANG, Can.J;Chem.,1971,49,2672.
8. S. FORSEN et M. NILSSON, Ark.Kemi,1962,19,569.
9. E.W. GARBISCH,Jr, J.amer.chem.Soc.,1963,85,1696.
10. H. GORODETSKY, Z. LUZ et Y. MAZUR, J.amer.chem.Soc.,1967,89,1183.
11. W.O. GEORGE et V.G. MANSELL, J.chem.Soc.(B),1968,p.132.
12. J.E. DUBOIS, P. ALCAIS, R. BROUILLARD et J. TOULLEC, J.org.Chem., 1971,36,4129.
13. T. TAKEMURA et H. BABA, Tetrahedron,1968,24,5311.
14. H. BABA et T. TAKEMURA, Tetrahedron,1968,24,4779.
15. a) K.H. MEYER, Ann.Chem.,1911,380,212.
   b) K.H. MEYER et P. KAPPELMEIER, Ber.,1911,44,2718.
16. a) K.H. MEYER, Ber.,1912,45,2843.
   b) K.H. MEYER, Ber.,1914,47,826.
   c) K.H. MEYER et V. SCHOELLER, Ber.,1920,53,1412.
17. a) A. GERO, J.org.Chem.,1954,19,469.
   b) G. SCHWARTZENBACH et E. FELDER, Helv.chim.Acta,1944,27,1044.
18. Z. YOSHIDA, H. OGOSHI et T. TOKUMITSU, Tetrahedron,1970,26,5691.
19. M. TANAKA, T. SHONO et K. SHINRA, Bull.chem.Soc.Jap.,1969,42,3190.
20. D.C. NONHEBEL, J.chem.Soc.(C),1967,p.1716.
21. D.C. NONHEBEL, J.chem.Soc.(C),1968,p.676.

22. D.C. NONHEBEL, Tetrahedron,1970,26,4443.
23. S. FORSEN et M. NILSSON, Acta chem.scand.,1960,14,1333.
24. S. FORSEN et M. NILSSON, Acta chem.scand.,1959,13,1383.
25. D.P. EYMAN et R.S. DRAGO, J.amer.chem.Soc.,1966,88,1617.
26. a) P. COURTOT, J. LE SAINT et N. PLATZER, C.R.Acad.Sci.(C),1968,267,1332.
    b) P. COURTOT, J. LE SAINT et N. PLATZER, Bull.Soc.chim.,1969,p.3281.
    c) P. COURTOT, J. LE SAINT, C.R.Acad.Sci.(C),1972,274,426.
27. B. EISTERT et W. REISS, Chem.Ber.,1954,87,108.
28. R. GELIN, S. GELIN et C. ZAMBARTAS, C.R.Acad.Sci.(C),1970,270,832.
29. T. GRAMSTAD, Spectrochim.Acta,1963,19,497.
30. F.E. GOODSPEED et M.F. NILLSON, Chem. and Ind.,1967,38,1594.
31. J.D. PARK, H.A. BROWN et J.R. LACHER, J.amer.chem.Soc.,1953,75,4753.
32. P.E. WRIGHT et W.E. Mc EVEN, J.amer.chem.Soc.,1954,76,4540.
33. ORGANIC SYNTHESES, Coll. Vol.2, 9ème édition, John Wiley and Sons, Inc.,New-York,1959,p.266.
34. C. TREBAUL, Thèse, Université de Bretagne Occidentale, Brest,1970.
35. R. CHONG et P.S. CLEZY, Tetrahedron Letters,1966,p.741.
36. J. BERNHARD, Ann.Chem.,1894,282,153.
37. a) R.B. WOODWARD et R. HOFFMANN, "The conservation of Orbital Symmetry", Verlag Chemie,Academic Press, Weinheim,1970,p.114.
    b) NGUYEN TRONG ANH, " Les règles de WOODWARD-HOFFMANN", Ediscience, Paris,1970,p.45.
38. H.G. HEINE, Angew.Chem.,1971,10,832.
39. A. WEISSBERGER, "Technique of Organic Chemistry ", Vol.VIII, Part II, 3e édition, Interscience Publishers, New-York,1967.
40. M. EIGEN et L. DE MAEYER, "Relaxation Methods", dans A. WEISSBERGER "Techniques of Organic Chemistry", Vol. VIII, Part II, 3e édition, Interscience Publishers, New-York,1967,p.895.
41. K. BREITSCHWERDT et A. WELLER, Z.Elektrochem.,1960,64,395.
42. VANDER DONCKT, " Réactions acide-base dans les états électroniques excités ", dans Pierre COURTOT, " Eléments de Photochimie Avancée ", Hermann,Paris,1972.
43. G. PORTER, " Flash Photolysis " dans A. WEISSBERGER, "Techniques of Organic Chemistry", Vol. VIII, Part II, 3e édition, Interscience Publishers, New-York,1967,p.1055.
44. F. OLLIVIER, Thèse C.N.A.M., Brest,1970.
45. A. BECKETT et G. PORTER, Trans.Faraday.Soc.,1963,59,2039.
46. N.C. YANG et C. RIVAS, J.amer.chem.Soc.,1961,83,2213.
47. E.F. ZWICKER, L.I. GROSSWEINER et N.C. YANG, J.amer.chem.Soc.,1963,85,2671.
48. W.G. HERKSTROETER, L.B. JONES et G.S. HAMMOND, J.amer.chem.Soc.,1966,88,4777.
49. G. PORTER et M.F. TCHIR, J.chem.Soc.(A),1971,p.3772.

50. N. KANAMARU et S. NAGAKURA, J.amer.chem.Soc.,1968,90,6905.

51. R. ASTIER et Y.H. MEYER, J.Chim.phys.,1968,65,1407.

52. G.S. HAMMOND, W.G. BORDUIN et G.A. GUTER, J.amer.chem.Soc.,1959,81,4682.

53. C. WEYGAND, E. BAUER et H. HENNING, Ber.,1929,62,571.

54. Y. SHVO, Tetrahedron Letters,1968,p.5923.

55. G.H. BROWN,"Techniques of Chemistry", Vol.III, "Photochromism", Wiley-Interscience, New-York,1971,p.473.

56. a) C.G. HATCHARD et C.A. PARKER, Proc.Roy.Soc.,1956, A235,518.

b) J. MAHUTEAU, Thèse 3e cycle, Brest,1971.

VU

Le Président du Jury

P. COURTOT

VU

Le Directeur de l'U.E.R.

des Sciences de la Matière et de la Mer,

A. LUCAS

Vu et permis d'imprimer

BREST, le 3 Novembre 1972

Le Président de l'Université

de Bretagne Occidentale

J. QUERRE